



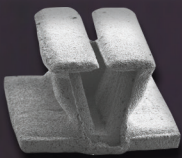
Prototyp Zugprobe



Prototyp Fußklammer



Prototyp Wirbelsäulenimplantat



Prototyp Dentalbracket



Prototyp Zahnimplantat



Prototyp Hüftschale

Pulvermetallurgische Herstellung von porösem Titan und von NiTi-Legierungen für biomedizinische Anwendungen

Martin Bram

Forschungszentrum Jülich GmbH
Institut für Energie- und Klimaforschung (IEK)
Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren (IEK-1)

Pulvermetallurgische Herstellung von porösem Titan und von NiTi-Legierungen für biomedizinische Anwendungen

Martin Bram

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 171

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-89336-866-2

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek.
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der
Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten
sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Herausgeber
und Vertrieb: Forschungszentrum Jülich GmbH
Zentralbibliothek, Verlag
52425 Jülich
Tel.: +49 2461 61-5368
Fax: +49 2461 61-6103
E-Mail: zb-publikation@fz-juelich.de
www.fz-juelich.de/zb

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2013

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment, Band / Volume 171

294 (Habil.-Schr., Bochum, Univ., 2012)

ISSN 1866-1793
ISBN 978-3-89336-866-2

Alle Rechte vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf in irgendeiner Form (Druck, Fotokopie oder in einem anderen Verfahren) ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert oder unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden.

Für meine Eltern

Vorwort

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Energie- und Klimaforschung (IEK-1: Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren) der Forschungszentrum Jülich GmbH durchgeführt, in dem ich seit 1999 als wissenschaftlicher Mitarbeiter und ab 2006 als Gruppenleiter für den Bereich „*Pulvermetallurgie und Werkstoffverbunde*“ tätig bin. In dieser Zeit waren Prof. Dr. Detlev Stöver als Institutsleiter bis Ende Juni 2011 und Dr. Hans Peter Buchkremer als Abteilungsleiter und ab Juli 2011 als Kommissarischer Institutsleiter meine direkten Vorgesetzten. Für die weitreichende Unterstützung meiner Arbeit und die Möglichkeit, das Thema der vorliegenden Habilitationsschrift mit der am Institut vorhandenen Anlagentechnik bearbeiten zu dürfen, möchte ich mich an dieser Stelle herzlich bedanken.

Das Thema der Arbeit ist nicht der programmorientierten Förderung des Instituts „*Rationelle Energieumwandlung*“ zugeordnet. Die in der Arbeit verwendeten Verfahrenstechniken weisen jedoch hierzu einen engen thematischen Bezug auf, da im Bereich der Energietechnik etablierte Verfahren aufgegriffen und auf die speziellen Anforderungen biomedizinischer Implantate übertragen wurden. Zu Beginn meiner Tätigkeit am Institut bekam ich die Möglichkeit, die Themenstellung der pulvermetallurgischen Fertigung hochporöser Titanformkörper mittels Platzhalterwerkstoffen von meiner damaligen Kollegin Fr. Dr. Cornelia Stiller zu übernehmen. Im gleichen Zeitraum wurde mir die wissenschaftliche Koordination und Durchführung des Teilprojekts C2 „*Pulvermetallurgie von Formgedächtnislegierungen*“ im Rahmen des von der DFG geförderten und an Ruhr-Universität Bochum eingerichteten Sonderforschungsbereichs SFB459 „*Formgedächtnistechnik*“ (Laufzeit 1999 – 2011) übertragen. Im Zeitraum 1999 – 2002 wurden von mir die wesentlichen wissenschaftlichen Grundlagen für die vorliegende Arbeit gelegt und in Zeitschriftenartikeln [Bra00, Bra02b] und Patenten [Nel01, Nel02, Bra02] veröffentlicht. Die zunehmend biomedizinische Ausrichtung der Arbeit ergab sich im Bereich der porösen Titan-Werkstoffe durch Industrieprojekte mit den Firmen Synthes (2001 – 2002) und Thommen Medical (2005). Hinsichtlich der biomedizinischen Anwendung von pulvermetallurgisch hergestellten NiTi-Formgedächtnislegierungen bestand im Rahmen des SFB459 eine langjährige Zusammenarbeit mit dem Teilprojekt C6 „*Biokompatibilität und Biofunktionalisierung von NiTi-Formgedächtnislegierungen*“, das am Klinikum Bergmannsheil unter der Leitung von Prof. Dr. Manfred Köller durchgeführt wurde. Ich danke allen Kollegen aus der Biomedizin, ohne deren Unterstützung eine Bewertung der Ergebnisse aus biologischer Sicht nicht möglich gewesen wäre.

Ein Teil der vielfältigen Fragestellungen der vorliegenden Arbeit wurde von mir betreute Post-Doktoranden (Dr. Ariane Ahmad-Khanlou, Dr. Edith Schüller, Dr. Juliane Mentz), Doktoranden (Dr. Lars Krone, Dr. Herwig Schiefer, Dr. Manuel Köhl, Dr. Ana Paula Cysne Barbosa, Martin Bitzer), Diplomanden (Bernd Fuchs, Dr. Guruprakash Subiahdoss, Marcel Seidler) und Gastwissenschaftler (Prof. Dr. Alexander Laptev, Dr. Osama Hamed, Prof. Dr. Hongxing Zheng, Dr. Nihan Tuncer) bearbeitet. Alle genannten Kollegen haben wesentlich zum Gelingen der Arbeit und zur Publikation der Ergebnisse beigetragen, wofür ich mich herzlich bedanken möchte. Die jeweiligen Beiträge sind in der Arbeit durch Zitierung kenntlich gemacht. Ein besonderer Dank gilt allen Kollegen am Institut für Werkstoffe der Ruhr-Universität Bochum und insbesondere den Institutsleitern Prof. Dr. Gunter Eggeler, Prof. Dr. Werner Theisen, Prof. Dr. Alfred Ludwig und Prof. Dr. Michael Pohl. Die Möglichkeit, die weitreichenden Werkstoff-Charakterisierungsmethoden des Instituts im Rahmen des SFB459 ohne Bürokratie nutzen zu können sowie die vielen wertvollen fachlichen Diskussionen waren für die Durchführung der Arbeit wesentlich. Alle von mir betreuten Doktoranden wurden von Prof. Dr. Detlev Stöver in Zusammenarbeit mit den Professoren-Kollegen des Instituts für Werkstoffe an der Ruhr-Universität Bochum geprüft.

Jülich, im März 2013

Martin Bram

Kurzfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden pulvermetallurgische Verfahrenstechniken für die endkonturnahe Fertigung von Titan-Implantaten mit definierter Porosität sowie NiTi-Implantaten mit vollständig ausgeprägten Formgedächtniseigenschaften entwickelt. Poröse Implantate haben eine hohe Attraktivität für biomedizinische Anwendungen, da sie eine gute Verankerung im menschlichen Skelett aufweisen, wenn der Knochen in die Poren einwächst. Weiterhin wird durch die Anpassung der elastischen Eigenschaften an den Knochen das Risiko der Spannungsabschirmung (sog. Stress-shielding) auf ein Minimum reduziert. Implantate und medizinische Instrumente aus NiTi besitzen aufgrund des Formgedächtniseffekts einzigartige mechanische Eigenschaften, die die Funktion maßgeblich bestimmen. Für beide Werkstoffklassen ist die konventionelle Fertigung über die schmelzmetallurgische Route mit anschließender Umformung und mechanischer Bearbeitung schwierig, da sich aufgrund der Porosität bzw. des Formgedächtniseffekts ein hoher Werkzeugverschleiß ergibt.

Neben einer umfassenden Beschreibung der in der Arbeit entwickelten Verfahrenstechniken erfolgte eine grundlegende Charakterisierung der spezifischen mechanischen und biologischen Eigenschaften. Die erzielten Ergebnisse werden unter Berücksichtigung der relevanten Literatur diskutiert und hinsichtlich ihres industriellen Umsetzungspotentials bewertet. Das große Potential der pulvermetallurgischen Verarbeitung beider Werkstoffklassen für biomedizinische Implantate konnte an einer Reihe von Prototypen (Schale für ein Hüftimplantat, Wirbelsäulenimplantat zum Bandscheibenersatz, Zahnimplantat, Fußklammer) verdeutlicht werden. Ein Höhepunkt der Arbeit war die Lizenzierung der Platzhaltermethode an die Fa. Synthes, die 2007 ein in der Porosität gradiertes Wirbelsäulenimplantat auf den Markt gebracht.

Abstract

In the present work, powder metallurgical processing routes were developed, which enable the net-shape manufacturing of porous titanium implants as well as NiTi implants with fully pronounced shape memory behaviour. Porous implants are attractive due to an improved fixation in the human skeleton if the bone grows into the open porosity. Furthermore, adaption of Young's modulus reduces the risk of stress-shielding to a minimum. Implants and biomedical devices made of NiTi are well known for their unique mechanical properties, which are either based on shape memory effect or pseudoelasticity. For both class of materials, conventional manufacturing by ingot metallurgy with subsequent hot or cold working and mechanical machining is difficult to conduct due to the fact that porosity and shape memory properties cause enhanced tool wear.

In addition to a comprehensive description of the processing technologies developed in this work, basic characterisation of specific mechanical and biological properties was conducted. Results achieved were discussed considering related literature. Applicability under industrial conditions was evaluated. The potential of powder metallurgical processing of these materials was demonstrated on a couple of implant prototypes like acetabular cup, spine implant for vertebral disc replacement, dental implant and foot staple. A highlight of the work was licensing of the space holder method to Synthes Company. In 2007, Synthes launched a spine implant on market, which was manufactured with a gradient in porosity using this technology.

Inhalt

1. Einleitung und Zielsetzung	1
2. Stand der Technik	5
2.1 Eigenschaften des menschlichen Knochens	5
2.2 Anforderungen an Knochenimplantate	9
2.3 Metallische Implantatwerkstoffe	14
2.4 Herstellungsmethoden poröser Implantatwerkstoffen	33
3. Experimenteller Teil	41
3.1 Endkonturnahe Formgebung von porösem Titan durch Bearbeitung von Presskörpern im ungesinterten Zustand (Grünbearbeitung)	41
3.2 Endkonturnahe Formgebung von porösem Titan durch Metallpulver-Spritzguss (Metal Injection Moulding MIM)	54
3.3 Endkonturnahe Formgebung von NiTi-Bauteilen durch Metallpulver-Spritzguss	66
3.4 Charakterisierungsmethoden	74
4. Pulvermetallurgie von porösem Titan	87
4.1 Optimierung der Grünbearbeitung von Presskörpern	87
4.2 Optimierung der Verfahrenstechnik Metallpulver-Spritzguss	110
4.3 Mechanische Eigenschaften von porösen Titanformkörpern	122
4.4 Biologische Eigenschaften von porösem Titan	131
5. Bewertung und Schlussfolgerungen zur Pulvermetallurgie von porösem Titan	135
5.1 Herstellungsverfahren	135
5.2 Wissenschaftliche Ergebnisse	139
5.3 Vermarktungspotentiale	144
5.4 Offene Fragestellungen und Ausblick	149
6. Pulvermetallurgie von NiTi	151
6.1 Optimierung der Verfahrenstechnik Metallpulver-Spritzguss	151
6.2 Mechanische Eigenschaften von pulvermetallurgischen NiTi-Formkörpern und Formgedächtniseffekte	169
6.3 Biologische Eigenschaften und Korrosion	187
7. Bewertung und Schlussfolgerungen zur Pulvermetallurgie von NiTi	191
7.1 Herstellungsverfahren	191
7.2 Wissenschaftliche Ergebnisse	196
7.3 Vermarktungspotentiale	202
7.4 Offene Fragestellungen und Ausblick	204
8. Zusammenfassung	206
9. Literatur	210
10. Inhaltsverzeichnis	232

Medizinische Fachbegriffe

Acetabular Cup	Schale des Hüftimplantats, fixiert im Beckenknochen (Acetabulum)
Allergie	Abwehrreaktion des Immunsystems auf unter normalen Umständen tolerierte Konzentrationen an Umweltstoffen
Bioaktiv	Chemische Wechselwirkung zwischen Implantatwerkstoff und Knochengewebe \Rightarrow Langfristiger Ersatz des Implantatwerkstoffs durch neugebildeten Knochen
Bioinert	Implantatwerkstoff setzt keine toxischen Substanzen frei
Biokompatibel	Verträglichkeit eines Werkstoffs im biologischen System
Cage	Wirbelsäulenimplantat, Abstandhalter bei kompletter Entfernung der Bandscheibe
Endoprothese	Dauerhaft im Körper verbleibendes Implantat
Endost	Innere Knochenhaut, trennt Knochen vom Knochenmark
Fibroblasten	Bindegewebszellen
Fußklammer	Implantat zum Aufbringen eines permanenten Drucks auf Frakturen des Zehenknochens
hMSC	Humane mesenchymale Stammzellen, werden dem Knochenmark eines Spenders entnommen und können in andere Zellarten (z.B. Osteoblasten) differenzieren
Hydroxylapatit	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, kristalliner Bestandteil des Knochens
Implantat	Künstliches System, das in den Körper eingebracht wird und beeinträchtigte oder verlorene Körperfunktionen ersetzt
Ingrowth	Einwachsen des Knochens in eine offenporöse Implantatoberfläche
In vitro	Im Reagenzglas (z.B. Zellkulturversuche)
In vivo	Im Körper eines Lebewesens (z.B. Tierversuche)
Kalziumphosphat	CaPO_3 , amorphe Phase des Knochens, eingelagert im Hydroxylapatit
Knochenzement	Aushärtender Kunststoff zur direkten Fixierung von Implantaten im Knochen, in der Regel Polymethacrylat PMMA
Kollagen	Faserbildendes Strukturprotein, organischer Bestandteil des Knochens
Kompakta	Auch Kortikalis; dichtes, hochfestes Knochengewebe, das die äußere Schicht des Knochens bildet
Leukozyten	Blutzellen
Oberflächen-Kompatibilität	Anpassung der chemischen, biologischen und morphologischen Oberflächeneigenschaften des Implantats an das Empfängergerewebe mit dem Ziel einer biologischen Wechselwirkung

Ongrowth	Mechanische Verklammerung des Knochens mit einer aufgerauten Implantatoberfläche (z.B. durch Sandstrahlen oder Plasmaspritzen)
Orthodontischer Draht	Pseudoelastischer NiTi-Draht, der eine gleichbleibende Kraft auf das Gebiss ausübt, um Fehlstellungen auszugleichen
Osseointegration	Struktureller und funktioneller Verbund zwischen Implantat und Knochen
Osteoblasten	Knochenbildende Zellen
Osteoinduktiv	Anregung der Neubildung des Knochens über das natürliche Maß hinaus
Osteoklasten	Knochenauflösende Zellen
Osteokonduktiv	Implantatoberfläche und -werkstoff begünstigt das Einwachsen des Knochens
Osteosynthese	Fixierung von Knochenfrakturen durch Platten, Schrauben oder Nägel
Patella	Kniescheibe
Periosteum	Hülle um den Knochen aus Bindegewebe, das den Knochen mit Nährstoffen versorgt
PLIF-Implantat	Posterior lumbar interbody fusion: Wirbelsäulenimplantat, das vom Rücken aus (posterior lumbar) eingesetzt wird
Press-fit	Fixierung eines Implantats durch Einschlagen in eine Bohrung mit Untermaß
Proliferation	Vermehrung von Körperzellen
Resorption	Rückbildung des Knochens an der Grenzfläche zum Implantat in Folge des „Stress-shielding“
Spongiosa	Schwammartige, hochporöse Knochensubstanz
Stent	Implantat zum Abstützen von Gefäßwänden, z.B. zur Erweiterung von koronaren Blutgefäßen, häufig aus NiTi
Stress-shielding	Spannungsabschirmung der natürlichen Belastung des Knochens durch ein Last tragendes Implantat ⇒ Rückbildung der Knochensubstanz ausgehend von der Grenzfläche zum Implantat
Struktur-Kompatibilität	Anpassung der elastischen Eigenschaften des Implantats an den Knochen durch geeignete Werkstoffauswahl und Konstruktion des Implantats, mit Ziel das Risiko des „Stress-shielding“ zu minimieren
Zellkulturversuch	Besiedlung der Oberfläche des Implantatwerkstoffs mit Körperzellen (z.B. hMSC, Osteoblasten, Leukozyten) in einem Nährmedium bei 37°C
Zytotoxisch	Zellschädigend

Abkürzungen

2C-MIM	Two-component-metal injection moulding – Zweikomponenten-Spritzguss
a_p	Schnitttiefe [mm]
A_s	Austenit-Start-Temperatur [°C]
A_f	Austenit-Finish-Temperatur [°C]
α^+/α^-	verzwillingter Martensit
α^+	entzwillingter Martensit
AAS	Atomabsorptions-Spektroskopie
AHC	Ammoniumhydrogenkarbonat
ALD	Atomic layer deposition – Atomlagenabscheidung
β	Austenit
BSE	Back scattered electrons - Rückstreuetelektronen
CAD	Computer assisted design
CP-Ti	Commercially pure titanium – Titan technischer Reinheit
CS	Combustion synthesis – Entzündungssynthese
CVD	Chemical vapour deposition – Chemische Gasphasenabscheidung
D	Durchmesser [mm]
Δp	Druckdifferenz [Pa]
DSC	Differential scanning calometry – dynamische Differenzkalometrie
DTA	Differentielle Thermoanalyse
$E_{rev.}$	reversibel absorbierte Energie
$E_{diss.}$	durch Phasenumwandlung dissipierte Energie [MJ/m ³]
$E_{plast.}$	durch plastische Verformung absorbierte Energie [MJ/m ³]
$E_{abs.}$	gesamte absorbierte Energie = $E_{diss.} + E_{plast.}$ [MJ/m ³]
E_D	Durchbruchpotential [V]
$\epsilon_{irrev.}$	irreversible plastische Verformung [%] in Folge des Formgedächtniseffekts (Ein-Wege-Effekt) bzw. der Pseudoelastizität
$\epsilon_{rev.}$	reversible Verformung [%] in Folge des Formgedächtniseffekts (Ein-Wege-Effekt) bzw. der Pseudoelastizität
EBM	Electron beam melting – Elektronenstrahlschmelzen
EDX	Energiedispersive Röntgenanalyse
EIGA	Electrode induction melting gas atomization – Berührungsloses Gasverdüsen einer induktiv erzeugten Schmelze
F	Kraft [N]
F_x, F_y	Schnittkraft in x- und y-Richtung [N]
f_z	Zahnvorschub [mm]
FAST	Field assisted sintering – Feldunterstütztes Sintern
FDA	Food and Drug Administration
FGE	Formgedächtnis-Effekt
FGL	Formgedächtnis-Legierung
FIB	Focused ion beam – Fokussierter Ionenstrahl
γ	Scherrate [s ⁻¹]
Gew. %	Gewichts-Prozent
H	Höhe [mm]
HA	Hydroxylapatit
HDH	Hydration-Dehydration – Hydrierung/Mahlen/Dehydrierung
HDPE	High density polyethylene – Hochdichtes Polyethylen
HIP	Hot isostatic pressing – Heißisostatisches Pressen
hMSC	humane mesenchymale Stammzellen
η	Viskosität [Pa·s]

KIP	Kaltisostatisches Pressen
L	Länge [mm]
l_F	Wegstrecke [mm]
m	Masse [g]
M_s	Martensit-Start-Temperatur [°C]
M_f	Martensit-Finish-Temperatur [°C]
M_D	Temperatur, ab der thermodynamisch keine spannungsinduzierte Martensitbildung mehr möglich ist
MIM	Metall injection moulding – Metallpulver-Spritzguss
NaCl	Natriumchlorid
P	Porosität [%]
p	Druck [Pa]
PE	Polyethylen
PEEK	Polyetherethylen
PIGA	Plasma-melting induction guiding gas atomization – Gasverdüsung einer durch Lichtbogen erzeugten Schmelze
PMMA	Polymethacrylat
PU	Polyurethan
PVA	Polyvinylalkohol
ρ	Dichte [g/cm ³]
Q	Volumenstrom [cm ³ /s]
R	Radius [mm]
R_T	Spannung zur pseudoplastischen Verformung des Martensits bzw. zur spannungsinduzierten Bildung des Martensits
R_p	Spannung, bei der die konventionelle plastische Verformung des Martensits einsetzt (Dehngrenze des Martensits)
REM	Rasterelektronenmikroskop
σ_s	Oberflächenspannung [Pa]
$\sigma_{d0,2}$	0,2 % Dehngrenze [MPa]
$\sigma_{25, 40, 50}$	Druckspannung für eine Stauchung von 25, 40 bzw. 50 %
SE	Sekundärelektronen
SHS	Self-propagating synthesis – Selbsterhaltende Werkstoffsynthese
SLM	Selective laser melting – Selektives Laserschmelzen
SPS	Spark plasma sintering – Plasmaunterstützte Sinterung
τ	Scherspannung [Pa]
T_m	Schmelztemperatur [°C]
TEM	Transmissionselektronen-Mikroskopie
TGA	Thermogravimetrie
V	Volumen [cm ³]
v_c	Schnittgeschwindigkeit [m/min]
v_f	Vorschubgeschwindigkeit [m/min]
v_e	Effektivgeschwindigkeit [m/min]
Vol. %	Volumen-Prozent
$VB_{max.}$	maximale Verschleißmarkenbreite [mm]
VPS	Vakuum-Plasmaspritzen
WDX	Wellenlängendispersive Röntgenanalyse
XRD	Röntgenbeugung
8YSZ	ZrO ₂ , teilstabilisiert mit 8 mol.% Y ₂ O ₃
ZTU	Zeit-Temperatur-Umwandlung

1. Einleitung und Zielsetzung

Im Zuge wachsender Lebenserwartung und gehobenen Ansprüchen an die Lebensqualität besteht ein zunehmender Bedarf, beeinträchtigte oder verlorene Körperfunktionen durch geeignete künstliche Systeme zu ersetzen. Ein wichtiges Beispiel hierfür sind biomedizinische Implantate, die weltweit einen Wachstumsmarkt mit deutlichen Zuwachsraten darstellen [Bun05, Brä09]. Hauptursachen für Degenerationen des menschlichen Skeletts sind irreversible Defekte im Knochengewebe aufgrund von Unfällen, Abnutzungserscheinungen oder als Ergebnis chronischer Erkrankungen [Win02]. Last tragende Implantate werden bevorzugt aus metallischen Werkstoffen gefertigt, da diese die beste Langzeitstabilität unter den im menschlichen Bewegungsablauf auftretenden dynamischen Belastungen erwarten lassen. Metalle heben sich durch die Fähigkeit hervor, Zug- und Biegespannungen aufzunehmen, die von keramischen Bauteilen aufgrund ihrer geringen Duktilität nur in sehr geringen Maßen toleriert werden. Letztere zeigen ein erhöhtes Restrisiko gegenüber Bruch, so dass Keramikbauteile nur für bestimmte Anwendungen wie z.B. die Kugel im künstlichen Hüftgelenk oder vollkeramische Zahnimplantate zum Einsatz kommen [Wil02]. Polymere weisen eine für Last tragende Implantaten zu geringe Festigkeit auf und werden an dieser Stelle in der Regel nicht eingesetzt.

Aber auch bei metallischen Implantaten ist zu beachten, dass die Dauerfestigkeit nur eines von mehreren Kriterien für die erfolgreiche Integration in den Bewegungsapparat des Patienten ist. Wichtige Einflussgrößen sind die Auswahl eines in der Geometrie an die Anatomie des Patienten angepassten Implantats, eine fehlerfreie Operationstechnik sowie eine für die Fixierung des Implantats ausreichende Qualität der verbleibenden Knochensubstanz. Weiterhin ist zu beachten, dass die Körperflüssigkeit aufgrund des hohen Gehalts an Ionen (u.a. Cl^- -Ionen), biologischen Faktoren sowie der erhöhten Temperatur von 37°C ein relativ aggressives chemisches Medium darstellt, dass eine hohe Korrosionsbeständigkeit des Metalls erfordert [Win02]. Um die Biokompatibilität des Metalls über den vorgesehenen Implantationszeitraum sicherzustellen, dürfen allenfalls Substanzen in nicht-toxischen Konzentrationen freigesetzt werden [Ewe91].

Selbst wenn diese Anforderungen zufriedenstellend erfüllt werden, bleibt die langzeitstabile Fixierung des Implantats problematisch. Ursache hierfür sind die stark unterschiedlichen elastischen Eigenschaften von Knochen und den gängig eingesetzten Implantatwerkstoffen. In vereinfachter Darstellung besteht der menschliche Knochen aus einer dichten äußeren Schicht (sog. Kompakta) sowie einer hochporösen inneren Struktur (sog. Spongiosa). Die Last tragenden Eigenschaften werden wesentlich durch den kortikalen Knochen bestimmt, dessen E-Modul im Bereich von 12 – 20 GPa liegt. Der E-Modul des spongiösen Knochens hingegen liegt je nach Porosität im Bereich von 0,02 – 3 GPa [Gib97, Rya06]. Unter Druckbelastung erreicht der gesamte Knochenverbund Festigkeiten in der Größenordnung von 130 – 200 MPa, unter Zugbelastung 50 – 150 MPa [Gib97]. Aufgrund des hohen Anteils organischer Bestandteile in der Knochenmatrix, die zu 85 – 90 % aus Kollagen sowie weiteren organischen Substanzen besteht [Epp03], zeigt der Knochen reversible Formänderungen im Bereich von 1 – 2 %, ohne dass es zu einer Schädigung des Knochens kommt [Sha02]. Die wichtigsten als Implantatwerkstoffe zugelassenen Legierungen sind der rostfreie Stahl 1.4404 (316L), CoCr-Legierungen sowie eine Reihe von Titanlegierungen (CP-Ti, TiAl6V4, TiAl6Nb7). Diese Werkstoffe übertreffen bei geeigneter Konstruktion des Implantats die für die Implantatanwendung notwendigen Dauerfestigkeiten in der Regel problemlos [Lan86]. Weit aus kritischer verhalten sich aber die ungenügend an den Knochen angepassten elastischen Eigenschaften (E-Moduli Stahl 316L: 210 GPa, CoCr: 230 GPa, Titan: 110 GPa [Rya06]). Wird ein Implantat aus diesen Werkstoffen im direkten Kontakt mit dem Knochen belastet, werden die

mechanischen Eigenschaften des Verbunds Implantat/Knochen vor allem im Bereich der Krafteinleitung durch das Implantat dominiert. In diesen Bereichen übernimmt das Implantat die tragenden Eigenschaften und schirmt die im natürlichen Bewegungsablauf auf den Knochen einwirkenden Spannungen ab (sog. Stress-shielding). Fällt dieser für die ständig ablaufende Erneuerung der Knochensubstanz notwendige Spannungsanreiz weg, bildet sich der Knochen im Laufe der Zeit zurück [Rob76, Cam78]. Für dynamisch belastete Implantate kann dies zu einer Lockerung oder im schlimmsten Fall zu einem Ermüdungsbruch des Implantats führen [Bob92, Kro98]. Beides erfordert eine erneute Operation mit Austausch des Implantats. Zur besseren Fixierung des Implantats im Knochen kommen traditionell Schrauben, Knochenzemente (z.B. PMMA) oder eine Presssitz-Verbindung zum Einsatz [Win01]. Diese Fixierungen lösen aber auf lange Zeit das Problem des schlecht angepassten E-Moduls nicht.

Um eine bessere Anpassung des E-Moduls an den Knochen als bei den etablierten Implantatwerkstoffen zu erreichen, werden zwei Ansätze verfolgt. Ein vielversprechender Ansatz zur Absenkung des E-Moduls metallischer Werkstoffe ist das Einbringen einer definierten Porosität [Dun04, Rya06]. Ist diese vorteilhaft als offene und interkonnektierende Porosität ausgeführt und besteht eine ausreichende Porengröße, kann der Knochen in die poröse Implantatoberfläche einwachsen [Win02]. Auf diese Weise entsteht zusätzlich eine strukturelle und funktionelle Bindung zwischen dem Implantat und dem Knochen, die zu einer langzeitstabilen Verankerung des Implantats im Knochen führt. Da zur Sicherstellung der Interkonnektivität der Poren in der Regel Porositäten von $> 60\%$ angestrebt werden [Imw07], folgt zwangsläufig eine deutliche Reduzierung der mechanischen Festigkeit des Implantats. Als Folge kommen frei tragende, poröse Implantate nicht für alle Implantatanwendungen in Frage. Einen Ausweg bietet die Einführung einer stufenweisen Gradierung der Porosität [Thi01] oder die geeignete Kombination dichter und poröser Bereiche [Win01]. Eine alternative Möglichkeit zur Absenkung des E-Moduls ist der Einsatz dichter, metallischer Werkstoffe, die einen im Vergleich zu Titan noch besser an den Knochen angepassten E-Modul aufweisen. Ein aussichtsreiches Beispiel hierfür ist der Werkstoff Nitinol, der auf der intermetallischen Phase NiTi basiert und im austenitischen Zustand einen E-Modul von 83 GPa, im martensitischen Zustand einen E-Modul von 28 – 41 GPa aufweist [Hod00]. Eine Besonderheit dieses Werkstoffs ist der Formgedächtniseffekt, der auf einer reversiblen Phasenumwandlung zwischen der Hochtemperaturphase Austenit und der Tieftemperaturphase Martensit beruht [Ots99]. Wird eine Probe im martensitischen Zustand verformt, kann sie nach einer Erhitzung in die austenitische Phase ihre Ursprungsform wieder einnehmen (sog. Formgedächtnis- oder Ein-Wege-Effekt). Im austenitischen Zustand weisen NiTi-Legierungen in einem bestimmten Temperaturbereich pseudoelastische Eigenschaften auf, die auf einer spannungsinduzierten Martensitumwandlung beruhen. Beide Effekte werden heute bereits für biomedizinische Implantate als auch für medizinische Werkzeuge genutzt [Yah00, Ese04, Fis04]. NiTi ist als Implantatwerkstoff zugelassen, aufgrund des hohen Ni-Gehalts besteht aber das Risiko allergischer Reaktionen [Sha02, Sha04, Ess05, Sha06, Sha08].

Metallische Implantatwerkstoffe werden in der Regel über schmelzmetallurgische Prozesse mit anschließender Umformung und mechanischer Bearbeitung hergestellt. Dieses Verfahren eignet sich jedoch nur bedingt zur Herstellung offenporöser metallischer Implantate. Die zur Herstellung von Aluminium-Schäumen etablierten Technologien [Ban01] lassen sich nur bedingt auf Implantatwerkstoffe wie z.B. Titan übertragen. Wesentliche Ursache ist die im Vergleich zur Schmelztemperatur von Titan (1667°C) deutlich zu niedrige Zersetzungstemperatur der etablierten Porenbildner (z.B. TiH_2) sowie die hohe Affinität der Titanlegierungen zur Aufnahme von Verunreinigungen wie Sauerstoff oder Kohlenstoff bei der Prozessführung, die zu einer Versprödung des Werkstoffs führen. Weiterhin ist die mechanische Bearbeitung von porösen Titanlegierungen schwierig, da die Poren bei einer konventionellen mechanischen

Bearbeitung aufgrund der plastischen Verformung der Stege teilweise oder vollständig verschlossen werden. Der unterbrochene Schnitt führt bei der mechanischen Bearbeitung zusätzlich zu einem hohen Werkzeugverschleiß [Bra03, Tut11]. Für NiTi-Werkstoffe hat sich zwar die schmelzmetallurgische Prozessführung etabliert, es besteht jedoch auch hier der Nachteil, dass sich NiTi aufgrund der Formgedächtniseigenschaften nur sehr schlecht und mit einem hohen Werkzeugverschleiß endkonturnah bearbeiten lässt [Wu99, Wei01]. Aus diesem Grund gibt es bis heute wenige Anwendungen von NiTi-Legierungen, die eine komplexe Bauteilgeometrie erfordern. Für beide Werkstoffklassen stellt die Pulvermetallurgie eine aussichtsreiche Alternative dar, um die bei schmelzmetallurgischer Herstellung auftretenden Nachteile zu umgehen. Die vorliegende Arbeit greift diesen Ansatz auf.

Zielsetzung der Arbeit

Ziel der Arbeit war die Entwicklung pulvermetallurgischer Verfahrenstechniken, um Struktur- und Funktionsbauteile aus Titanlegierungen mit definierter Porosität sowie aus NiTi-Legierungen endkonturnah herzustellen. Auch im letzteren Fall wurde optional die Einstellung einer funktionellen Porosität angestrebt. Aufgrund des großen Potentials beider Legierungssysteme für biomedizinische Anwendungen wurde die Machbarkeit an Implantat-Prototypen gezeigt.

Pulvermetallurgie von porösem Titan

Für den Nachweis der endkonturnahen Fertigung poröser Titan-Implantate dienten die Halbschale eines Hüftimplantats, der Prototyp eines Wirbelsäulenimplantats sowie die poröse Außenbeschichtung eines Zahnimplantats. Für die endkonturnahe Formgebung wurden zwei innovative Verfahrenstechniken entwickelt, die Bearbeitung von Pulver-Platzhalter-Presskörpern im ungesinterten Zustand (Grünbearbeitung) sowie der Metallpulver-Spritzguss (Metal Injection Moulding MIM) mit Platzhalterpartikeln. Der poröse Titanwerkstoff wurde umfassend und anwendungsnah hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften charakterisiert. Zusätzlich wurde die biologische Verträglichkeit durch Zellkulturversuche nachgewiesen. Teile der durchgeführten Arbeiten erfolgten in enger Absprache mit den Firmen Synthes, Schweiz (Wirbelsäulenimplantate) sowie Thommen Medical, Schweiz (Zahnimplantate) in bilateralen Projekten. Von den Firmen wurde folgendes Lastenheft für den porösen Titan-Werkstoff erstellt:

- Endkonturnahe Formgebung ohne mechanische Nachbearbeitung
- definierte Porengröße im Bereich von 150 – 700 µm
- Gesamtporosität einstellbar im Bereich von 60 – 80 Vol.%
- Durchgehende und offene Porosität
- Optional: stufenweise Gradierung der Porosität
- Sauerstoff- und Kohlenstoffgehalte < Titan grade 4 (ISO 5832-2)
- Mechanische Eigenschaften (statisch, dynamisch) nach Vorgaben von Synthes
- Dynamische Biegefestigkeit Zahnimplantate (ISO 14801)
- Funktionsnachweis im biologischen Umfeld

Pulvermetallurgie von NiTi

Für den Nachweis der endkonturnahen Fertigung von NiTi-Legierungen wurde eine biomedizinische Fußklammer ausgewählt. Zur Formgebung wurde das Verfahren des Metallpulver-Spritzgusses auf vorlegierte NiTi-Pulver unter Berücksichtigung der spezifischen Eigenschaften dieses Werkstoffs übertragen. Optional erfolgte eine Übertragung der bei den porösen Titanwerkstoffen eingeführten und etablierten Platzhaltermethode auf NiTi-Werkstoffe. So-

wohl an dichten als auch an porösen Probekörpern erfolgte eine umfassende Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften sowie der Formgedächtniseigenschaften. Bei der Charakterisierung wurde der Einfluss der pulvermetallurgischen Prozessführung auf das Gefüge und die mechanischen Eigenschaften detailliert untersucht. Zusätzlich durchgeführte Zellkultur- und Korrosionsversuche erlaubten eine erste Aussage zur Biokompatibilität pulvermetallurgisch hergestellter NiTi-Legierungen. Alle Arbeiten wurden im Rahmen des von der DFG geförderten Sonderforschungsbereichs SFB459 „Formgedächtnistechnik“ durchgeführt, der an der Ruhr-Universität Bochum eingerichtet war. Für die Optimierung der Verfahrenstechnik wurde folgendes Lastenheft definiert:

- Endkonturnahe Formgebung ohne mechanische Nachbearbeitung
- Bei Bedarf Einstellung definierter Makroporen durch Platzhalterwerkstoffe
- Erfüllung der ASTM-Norm für NiTi-Implantate (ASTM F 2063-05)
- Vollständige Ausprägung der Formgedächtniseffekte (Ein-Wege-Effekt, Pseudoelastizität)
- Bruch erst nach ausgeprägter plastischer Verformung
- Klärung des Einflusses von Sauerstoff- und Kohlenstoffverunreinigungen auf das Gefüge des Werkstoffs und die mechanischen Eigenschaften
- Nachweis der Biokompatibilität pulvermetallurgisch hergestellter NiTi-Bauteile im Zellkulturversuch

2. Stand der Technik

Die Funktion von Werkstoffen in biomedizinischen Anwendungen wird durch eine geeignete Kombination der mechanischen, chemischen und biologischen Eigenschaften bestimmt. Diese werden durch die Wechselwirkung mit dem umgebenden Körpermedium wesentlich beeinflusst. Da biologische Systeme aufgrund ihrer Komplexität durch künstliche Ersatzlösungen nur sehr bedingt nachgebildet werden können, muss häufig der beste Kompromiss für das jeweilige Anforderungsprofil gefunden werden. Hierbei besteht die Möglichkeit, verschiedene Werkstoffe geeignet zu kombinieren (z.B. metallisches Implantat mit bioaktiver Beschichtung).

Für die in dieser Arbeit im Fokus stehenden Knochenimplantate wird im Folgenden ausgehend von den spezifischen Eigenschaften des menschlichen Knochens beschrieben, welche Lösungsansätze zur Realisierung von stabilen Implantat-Knochen-Verbünden derzeit verfolgt werden. Für die Funktion muss für den gesamten Implantationszeitraum eine gleichbleibende Kraftübertragung zwischen dem Implantat und dem Körpergewebe gewährleistet sein. Zur Realisierung dieser Randbedingung spielen die Oberflächen- und Struktur-Kompatibilität des Implantats eine wesentliche Rolle [Win02]. Die Eigenschaften der Implantatoberfläche bestimmen wesentlich die biologische Verträglichkeit des Implantats, die durch die Anhaftung und Proliferation von Körperzellen auf der Implantatoberfläche sowie das Ausbleiben von Immunreaktionen gekennzeichnet ist. Die Struktur-Kompatibilität des Implantatwerkstoffs wird durch eine ausreichende Dauerfestigkeit des Implantats sowie eine möglichst gute Anpassung der elastischen Eigenschaften zwischen Implantatwerkstoff und Knochen erreicht.

Last tragende Implantate werden bevorzugt aus metallischen Werkstoffen gefertigt, da diese bei geeigneter Konstruktion und Implantation die ausgewogensten mechanischen Eigenschaften zeigen. Bei Keramiken besteht auf Grund ihrer Sprödigkeit ein höheres Restrisiko gegenüber Bruch, so dass keramische Komponenten bisher nur für spezielle Implantatanwendungen eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind die Kugel im künstlichen Hüftgelenk sowie vollkeramische Zahnimplantate [Wil01]. Polymere weisen eine für den Last tragenden Teil von Implantaten zu geringe Festigkeit auf und werden deshalb nicht eingesetzt [Rya06]. In der Arbeit wird auf eine genauere Beschreibung der beiden letztgenannten Werkstoffklassen verzichtet.

Im Folgenden werden die wesentlichen metallischen Implantatwerkstoffe (austenitische CrNi-Stähle, CoCr-Legierungen, Titan und Titanlegierungen, NiTi-Legierungen) eingeführt und hinsichtlich ihrer Oberflächen- und Struktur-Kompatibilität bewertet. Der Zusammenhang zwischen der Gestaltung der Implantatoberfläche und der daraus resultierenden Verankerung des Implantats im Knochengewebe wird beschrieben. Die Methoden zur Herstellung von Implantatwerkstoffen mit definierter Porosität werden erläutert.

2.1 Eigenschaften des menschlichen Knochens

Aufbau des menschlichen Knochens

Zum besseren Verständnis des komplexen Anforderungsprofils an Knochenimplantate wird zuerst der prinzipielle Aufbau des menschlichen Knochens erläutert. **Abbildung 2.1** zeigt schematisch den anisotropen Aufbau des menschlichen Knochens. Die Außenwand des Knochens besteht aus einer dichten Struktur, die auch als kortikaler Knochen bzw. Kompakta bezeichnet wird. Dieser wird außen von der Knochenhaut (sog. Periosteum) umgeben, die den Knochen über entsprechende Gefäße mit Blut und Nährstoffen versorgt. Der kortikale Kno-

chen weist eine Dichte von $1,8 - 2,0 \text{ g/cm}^3$ auf und macht etwa 80 % der Masse des menschlichen Skeletts aus. Im Inneren des Knochens befindet sich ein hochporöses Netzwerk aus sich überschneidenden, gebogenen Knochenstegen und -plättchen, die den sog. spongiösen Knochen bilden. Auch wenn der Massenanteil der Spongiosa nur etwa 20 % beträgt, liegt ein etwa 10faches Oberfläche/Volumen-Verhältnis wie beim kortikalen Knochen vor [Win02]. Je nach anliegender Belastung im natürlichen Bewegungsablauf kann die Dichte des spongiösen Knochens zwischen 5 und 70 % der Dichte des kortikalen Knochens variieren [Gib97]. Auf diese Weise erreicht das menschliche Skelett eine Gewichtsminimierung bei optimaler Lastübertragung. Bei Plattenknochen wie der Schädelkalotte oder dem Beckenkamm liegt eine Sandwich-Anordnung aus dichtem und porösem Knochen vor. Bei Röhrenknochen, die im Wesentlichen für den Aufbau der Extremitäten Arme und Beine verantwortlich sind, befindet sich das spongiöse Knochengewebe bevorzugt an den Enden des Knochens und unterstützt dort die Stabilität der Gelenke.

Eine Besonderheit des Knochens ist die Eigenschaft, dass sich seine Mikrostruktur an Änderungen der äußeren Belastung anpassen kann, die z.B. aus einer veränderten Lebensweise resultiert. In Abhängigkeit von dem Betrag und der Richtung der aufgebrachten Last besteht die Möglichkeit des spannungsinduzierten Knochenumbaus, dessen Mechanismus noch nicht vollständig geklärt ist. In Bereichen geringer Belastung wird Knochen abgebaut, während hoch belastete Bereiche durch Bildung neuer Knochensubstanz verstärkt werden. Beim spongiösen Knochen nimmt bei erhöhter Belastung die Dichte zu, indem dünnere Knochenstege durch plattenartige Strukturen ersetzt werden. Die Ausrichtung der Platten erfolgt in Richtung der Spannungseinleitung. Es ist jedoch zu beachten, dass eine Überlastung des Knochens auch eine Rückbildung des Knochens zur Folge haben kann.

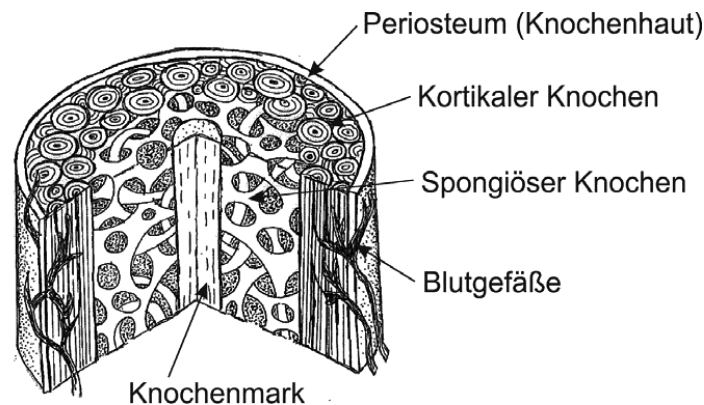


Abbildung 2.1: Schematischer Querschnitt durch den menschlichen Knochen.

Die chemische Zusammensetzung des kortikalen und spongiösen Knochens ist annähernd gleich. Der Knochen besteht in beiden Fällen zu etwa 65 - 70 Gew. % aus anorganischen und zu etwa 30 - 35 Gew. % aus organischen Bestandteilen. Bei den anorganischen Anteilen handelt es sich um eine Mischung aus kristallinem Hydroxylapatit $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, der deutliche Menge an Wasser bindet, sowie aus amorphem Kalziumphosphat CaPO_3 [Gib97]. Durch die Einlagerung des amorphen Kalziumphosphats ergibt sich im Vergleich zum reinen Hydroxylapatit eine geringerer kristalliner Anteil und eine erhöhte Löslichkeit, wodurch für den Organismus wichtige Austauschreaktionen mit dem umgebenden Körpergewebe erleichtert werden. Bei den organischen Bestandteilen des Knochens handelt es sich zu 95 % um Kol-

lagen. Die restlichen 5% der organischen Knochensubstanz sind nicht kollagene Proteine, die eine wichtige Rolle beim Stoffwechsel und der Knochenmineralisation spielen.

Für den Auf- und Umbau des Knochens sind Knochenzellen verantwortlich, die in Abhängigkeit von genetischen Programmen bereits im frühkindlichen Stadium aus den embryonalen Stammzellen (Ausgangspunkt ist die befruchtete Eizelle) differenzieren und sich anschließend über Zellteilung vermehren. Im menschlichen Organismus werden drei Arten von Knochenzellen unterschieden [Win02]. Die *Osteoblasten*, die einen Durchmesser von etwa 20 µm aufweisen, sind für den Aufbau des Knochengewebes verantwortlich. Zuerst bilden sie die organische Grundsubstanz des Knochens, die wie oben dargestellt im Wesentlichen aus Proteinen und Kollagen besteht. Das Kollagen wird bevorzugt in Richtung der anliegenden Hauptspannungsrichtung abgelagert und bildet das Kristallisationszentrum für die Ausbildung der anorganischen Knochenbestandteile. Zur Steuerung der Mineralisierung des Kollagens, die außerhalb der Osteoblasten erfolgt, wird von den Osteoblasten ein Enzym (alkalische Phosphatase) freigesetzt. Bei der Mineralisierung kommt es zur Anlagerung von Kalzium-Ionen an die Phosphatgruppen des Kollagens. Im Anschluss wird Kalziumphosphat ausgefällt, das anschließend zu Hydroxylapatit umwandelt. Die übliche Wachstumsrate für die Knochenneubildung liegt im Bereich von 1 – 2 µm/Tag. Einen wichtigen Beitrag für die gezielte Mineralisierung des Knochens liefern die *Osteozyten*, die von den Osteoblasten abstammen und eine Größe von 20 – 60 µm aufweisen. Die Osteozyten sind in die mineralisierte Knochensubstanz eingelagert und steuern den für die kontrollierte Mineralisierung notwendigen Austausch von Kalzium- und Phosphat-Ionen zwischen den Blutgefäßen und dem im Aufbau befindlichen Knochen. Es wird vermutet, dass die Osteozyten auch als Mittler für die Umsetzung von Spannungsreizen auf den Knochenumbau wirken. Ein wichtiger Bestandteil des spannungsinduzierten Knochenumbaus ist die Knochenresorption, für die die *Osteoklasten* verantwortlich sind. Hierbei handelt es sich um ca. 100 µm große, leicht bewegliche Zellen, die sich über Haftmoleküle an der Knochenoberfläche anlagern. Im Anschluss wird die Knochensubstanz über einen komplexen Mechanismus unter Änderung des pH-Werts aufgelöst und die gelösten Substanzen werden an die intrazelluläre Matrix abgegeben. Im gesunden Organismus sind Knochenauf- und umbau streng miteinander gekoppelt und bilden die Grundlage für das kontinuierlich ablaufende Knochen-Remodelling. Dieses bietet dem Körper die Möglichkeit, die Stabilität des Skeletts an äußere Reize anzupassen. Ein Beispiel hierfür ist die Erhöhung der Knochendichte bei starker körperlicher Belastung.

Mechanische Eigenschaften des menschlichen Knochens

Aufgrund des anisotropen Aufbaus des Knochens sind auch die mechanischen Eigenschaften stark richtungs- und mikrostrukturabhängig, so dass eine einheitliche Angabe von Festigkeitswerten und E-Moduli nicht möglich ist. Zusätzlich ändern sich mit zunehmendem Alter die mechanischen Eigenschaften des Knochens. Im lebenden Organismus werden die mechanischen Eigenschaften des Knochens durch das Zusammenspiel der organischen und anorganischen Bestandteile bestimmt. Die organischen Kollagenfasern ermöglichen die Aufnahme von Zugkräften, während die mineralischen Bestandteile die Druckfestigkeit des Knochens bestimmen. In guter Näherung liegt die Zugfestigkeit bei etwa 2/3 der Druckfestigkeit.

Eine Bestimmung der mechanischen Kennwerte von Knochen im lebenden Organismus ist nicht möglich. Bei der Durchführung von mechanischen Tests an explantierten Knochen ist zu beachten, dass das Messergebnis durch den Ort der Probenentnahme sowie die gewählte Probengeometrie stark beeinflusst wird. Weiterhin ist eine ausreichende Feuchtigkeit des Knochens beim Test zu beachten, da mit zunehmender Austrocknung der duktile Einfluss der or-

ganischen Bestandteile des Knochens verlorengeht und daraus ein Übergang zu einem spröden Bruchverhalten resultiert. Aufgrund dieser Einflussfaktoren weisen die in der Literatur angegebenen mechanischen Kennwerte des Knochens eine hohe Bandbreite auf [Gib97, An00].

Der kortikale Knochen zeigt bei Belastungen in longitudinaler Richtung linear elastische Dehnungen bzw. Stauchungen von ca. 0,7 %. In beiden Fällen tritt ein Bruch erst bei Verformungen größer als 2 % auf [Gib97]. Für Deformationen im Bereich von 0,7 bis 2 % zeigt der Knochen ein pseudoplastisches Verhalten, d.h. das Knochengewebe geht trotz einer Verformung, die den linear elastischen Bereich überschreitet, wieder nahezu vollständig in den Ausgangszustand zurück, ohne dass daraus eine bleibenden Schädigung des Gewebes resultiert [Sha02]. Zusätzlich kommt es bei einer reversiblen Verformung bis in den pseudoplastischen Bereich zu einer Energiedissipation, die die Dämpfungseigenschaften des menschlichen Bewegungsapparats unterstützt. Im Gegensatz dazu tritt bei einer Zugbelastung des kortikalen Knochens in transversaler Richtung der Bruch bereits im linear elastischen Bereich bei einer Dehnung von 0,6 % auf, was die starke Anisotropie des Knochens unterstreicht. **Tabelle 2.1** fasst charakteristische mechanische Kennwerte für den kortikalen Knochen in longitudinaler und transversaler Richtung zusammen, die in der Literatur beschrieben werden.

Tabelle 2.1: Charakteristische mechanische Kennwerte des kortikalen Knochens in Abhängigkeit von der Belastungsrichtung, Zusammenfassung von Literaturwerten durch Gibson und Ashby [Gib97].

Kortikaler Knochen	longitudinale Belastung	transversale Belastung
E-Modul [GPa]	17	11,5
Zugfestigkeit [MPa]	148	49
Druckfestigkeit [MPa]	193	133

Der spongiöse Knochen zeigt im Druckversuch das typische Verformungsverhalten von zellularen Werkstoffen, das sich in die drei Teilbereiche lineare Elastizität, Kollabierung der Porenstruktur bei annähernd konstantem Spannungsverlauf mit anschließendem Spannungsanstieg durch Verdichtung der Porenstruktur gliedert [Gib97]. Die linear elastische Stauchung ist weitgehend unabhängig von der relativen Dichte und erreicht Werte von 5 – 6 %. Die Ausprägung und Lage des Spannungsplateaus ist wie erwartet stark von der relativen Dichte des spongiösen Knochens abhängig. Bei einer relativen Dichte von 30 % setzt die Verdichtung erst bei einer Stauchung von größer als 60 % ein. Erhöht sich die relative Dichte auf 50 %, erfolgt die Verdichtung bereits bei einer Stauchung von 25 %. Im Gegensatz dazu liegt die linear elastische Dehnung des spongiösen Knochens im Zugversuch bei Werten < 1 %. Die Ausbildung eines Spannungsplateaus wird nicht beobachtet. **Tabelle 2.2** fasst charakteristische mechanische Kennwerte für den spongiösen Knochen aus der Literatur unter Berücksichtigung der relativen Dichte zusammen. Die Angabe einer Belastungsrichtung ist beim spongiösen Knochen aufgrund der unregelmäßigen Ausrichtung der Knochenstege bzw. -platten nur bedingt möglich.

Tabelle 2.2: Charakteristische mechanische Kennwerte des spongiösen Knochens in Abhängigkeit von der relativen Dichte, Zusammenfassung von Literaturwerten durch Gibson und Ashby [Gib97].

Spongiöser Knochen	$\rho/\rho_{th} = 0,1$	$\rho/\rho_{th} = 0,3$	$\rho/\rho_{th} = 0,5$
E-Modul [GPa]	0,02 – 0,2	0,08 – 3,0	1,5 – 3,0
Zugfestigkeit [MPa]	3,0 – 6,0	4,0 – 20	k.A.
Druckfestigkeit [MPa]	0,2 – 4,0	4,0 – 30	10 – 80

k.A. = keine Angabe

Aus den **Tabellen 2.1** und **2.2** wird ersichtlich, dass die mechanischen Eigenschaften des Knochens im Wesentlichen durch den kortikalen Knochen bestimmt werden.

2.2 Anforderungen an Knochenimplantate

Wie bereits erwähnt wird die Eignung eines Werkstoffs für Implantatanwendungen im Wesentlichen durch seine Biokompatibilität, seine Langzeitbeständigkeit im Körpermedium sowie seine mechanischen Eigenschaften bestimmt. Die beiden ersten Kenngrößen hängen in erster Linie von der Wechselwirkung des Implantatwerkstoffs mit der Implantatoberfläche ab und werden nach Wintermantel unter dem Oberbegriff *Oberflächen-Kompatibilität* zusammengefasst [Win02]. Bei der mechanischen Stabilität steht weniger die statische Zugfestigkeit im Vordergrund. Die Festigkeit der meisten technischen Legierungen übertrifft die Festigkeit des Knochens in der Regel um ein Vielfaches. Viel entscheidender ist die Dauerfestigkeit des Implantatwerkstoffs, die über viele Jahre in einem hochkorrosiven Umfeld gewährleistet sein muss. So wird eine Hüftprothese im Durchschnitt mit 1 – 2 Millionen Lastzyklen pro Jahr belastet. Hierbei können Kräfte auftreten, die dem 3 bis 5 fachen des Körpergewichts entsprechen [Ber97]. In ähnlicher Weise müssen Zahnimplantate mehrere Millionen Lastzyklen zuverlässig ertragen. Nach der Norm ISO 14801 liegen hier die maximalen Belastungen in einem Bereich von 300 bis 500 N. Die Anpassung der mechanischen Eigenschaften des Implantats an das Empfängergerewebe wird auch unter dem Oberbegriff *Struktur-Kompatibilität* zusammengefasst.

Oberflächen-Kompatibilität

Nach Wintermantel [Win02] umfasst die *Oberflächen-Kompatibilität* die Anpassung der chemischen, biologischen und morphologischen Oberflächeneigenschaften des Implantats an das Empfängergerewebe mit dem Ziel einer klinisch erwünschten Wechselwirkung. Die Oberflächen-Kompatibilität bestimmt wesentlich die Dauer der Einheilungsphase eines Implantats nach der Operation und ist für die stabile Verankerung des Implantats im Knochen verantwortlich.

Chemische und biologische Eigenschaften

Je nach ihrer biologischen Verträglichkeit werden Implantatwerkstoffe und –beschichtungen wie in **Tabelle 2.3** gezeigt klassifiziert [Hen93, Win02, Epp03]. Häufig ist eine eindeutige Zuordnung der Implantatwerkstoffe in die einzelnen Klassen jedoch nicht möglich, da auch die Werkstoffvorbehandlung und speziell die Oberflächenmodifikation eine wesentliche Rolle spielen. Bei geringer Verweildauer im Körper können auch Werkstoffe, die die Klassifikation „bioinert“ nicht vollständig erfüllen, für Implantate eingesetzt werden (z.B. Knochenplatten aus Edelstahl). Gründe für den Einsatz unedlerer Legierungen sind in der Regel geringere Kosten oder bessere mechanische Eigenschaften. Bei den metallischen Werkstoffen, die für Implantatanwendungen eingesetzt werden, steht in der Regel nicht die blanke Metalloberfläche im Kontakt mit dem umgebenden Gewebe. Stattdessen bildet sich auf der Metalloberfläche durch spontane Passivierung eine dünne, stabile Oxidschicht, die die biologischen Eigenschaften des Werkstoffs maßgeblich bestimmt. Es ist jedoch zu beachten, dass die in der Regel nur wenige Nanometer dicke Passivschicht durch eine zyklische Belastung geschädigt werden kann. Die Folge ist eine Verringerung der Biokompatibilität des Werkstoffs durch die Bildung von Korrosions- oder Abriebprodukten. Mögliche Folgen sind das Absterben von Körperzellen in der unmittelbaren Nähe der Implantatoberfläche oder Entzündungsreaktionen des umliegenden Gewebes. In beiden Fällen kann es im ungünstigen Fall zu einer Lockerung oder einem Verlust des Implantats kommen.

Tabelle 2.3: Klassifizierung von Implantatwerkstoffen nach ihrer biologischen Verträglichkeit sowie Zuordnung relevanter Werkstoffe [Win02, Epp03].

Klassifizierung	Kennzeichen	relevante Werkstoffe bzw. Legierungselemente
Inkompatibel (toxisch)	Freisetzung von Antigenen oder von Substanzen in toxischen Konzentrationen, die Immunreaktionen hervorrufen und zu Allergien, Fremdkörperreaktionen, Entzündungen, Nekrosen oder möglichen Abstoßungsreaktionen führen können.	Nickel
Korrodierend	Freisetzung von Substanzen in Konzentrationen, die vom Körper über einen gewissen Zeitraum toleriert werden. Risiko von Immunreaktionen oder Allergien.	Eisen, Edelstahl, Amalgam
Bioinert	Gewebe bildet eine nicht adhärenzte Bindegewebskapsel um das Implantat. Keine Freisetzung von toxischen Substanzen.	Teflon, Gold Titan (glatt) Aluminiumoxid
Biokompatibel	Keine Schädigung des Empfängergewebes durch den Implantatwerkstoff. Freisetzung von primären Korrosionsprodukten oder Abriebpartikeln in nicht-toxischen Konzentrationen.	Titan (rau) Kalziumphosphat
Bioaktiv	Chemische Verbindung zwischen Werkstoff und Empfängergewebe. Positive Interaktion mit Gewebedifferenzierung und als Folge Bindung oder Adhäsion von Knochen entlang der Grenzfläche zwischen Implantat und Knochengewebe.	Titan (biologisch funktionalisiert) Hydroxylapatit
Biodegradabel	Kontrollierte Auflösung des Implantats für eine sichere Ossifikation, Gewebe ersetzt das Implantat	Mg, bestimmte Gläser, Kalziumphosphate

Morphologie der Implantatoberfläche

Die stabile Fixierung des Implantats im umgebenden Knochen ist eine wesentliche Randbedingung für dessen erfolgreichen Einsatz. Eine Lockerung des Implantats führt in der Regel nach kurzen Zeiten zu einem Versagen des Implantat-Knochen-Verbundes und erfordert weitere Operation zur erneuten Fixierung oder zum Ersatz des Implantats. Bei der Auslegung der Implantatoberfläche ist zu unterscheiden, ob das Implantat nach Heilung des Knochens wieder entfernt werden soll (z.B. bei Schrauben und Knochenplatten zur Fixierung von Brüchen) oder ob das Implantat möglichst lange seine Funktion im Körper erfüllen soll (z.B. bei Gelenkimplantaten). Jedoch besteht auch bei Langzeitimplantaten häufig die Notwendigkeit, diese in regelmäßigen – wenn auch sehr langen (> 10 Jahre) – Zeiträumen auszutauschen. Eine Ursache hierfür ist der fortschreitende Verschleiß des künstlichen Gelenklagers.

Glatte Oberflächen: Bei Kurzzeitimplantaten, die z.B. zur Fixierung von Knochenfrakturen eingesetzt werden, muss eine stabile Verbindung zwischen dem Knochen und der Implantatoberfläche zuverlässig vermieden werden, da sonst das Implantat nach Heilung des Knochens ohne größeren Verlust von Knochensubstanz nicht mehr entfernt werden kann. Aus diesem Grund wird die Oberfläche dieser Implantate in der Regel poliert, so dass die Knochenzellen nicht auf der Oberfläche anhaften können. Die stabile Fixierung des Implantats erfolgt in diesem Fall durch Schrauben, die bei der Entnahme des Implantats ebenfalls wieder entfernt werden.

Mechanisch strukturierte Oberflächen: Eine weit verbreitete Möglichkeit zur Fixierung von Gelenkimplantaten im Skelett ist die sog. Zementierung. Als Knochenzement wird PMMA verwendet, das während der Operation mit einem Härter vermischt und unmittelbar nach der Durchmischung in den Spalt zwischen Implantat und Knochen eingebracht wird. Der Zement härtet in einer exothermen Reaktion aus. Hierbei ist darauf zu achten, dass das umliegende Gewebe durch die bei der Reaktion freiwerdende Wärme nicht geschädigt wird. Für eine

langzeitstabile Fixierung des Implantats sind ein flächiges Anliegen des Zements am Implantatschaft sowie ein partielles Eindringen in die spongiöse Knochenstruktur Voraussetzung. Hierbei kann eine durch eine geeignete mechanische Bearbeitung strukturierte Oberfläche (z.B. Stege) für die Fixierung von Vorteil sein. Bei der zyklischen Belastung des Implantats im natürlichen Bewegungsablauf stellt der Knochenzement das schwächste Glied dar, vom dem ausgehend häufig eine Lockerung des Implantats einsetzt.

Ongrowth- und Ingrowth-Oberflächen: Als Alternative werden seit Anfang der 1970er Jahre auch unzementierte Gelenkimplantate eingesetzt, die durch eine Wechselwirkung des Knochens mit der strukturierten Oberfläche stabilisiert werden [Hah70, Win01]. Hierbei wird unterschieden zwischen rauen Oberflächen, an die der Knochen lediglich anwächst (sog. *Ongrowth-Oberflächen*) und porösen Oberflächen, in die der Knochen einwachsen kann (sog. *Ingrowth-Oberflächen*). In beiden Fällen ist es notwendig, dass während der Operation ein flächiger Kontakt zwischen der strukturierten Implantatoberfläche und dem Knochen hergestellt wird, da nur in diesem Fall eine stabile knöcherne Brücke zwischen dem Knochen und dem Implantat gebildet wird. Nach der Operation muss sichergestellt werden, dass Relativbewegungen zwischen dem Knochen und der Implantatoberfläche und im ungünstigen Fall die Bildung eines Randspalts zuverlässig vermieden werden. Bei einer zu hohen Belastung des Implantats während der Einheilphase bildet sich an der Grenzfläche fibröses Gewebe, das keine zuverlässige Fixierung des Implantats gewährleistet.

Die Stabilisierung eines unzementierten Implantats verläuft zweistufig. Während der Operation muss das Implantat primär stabilisiert werden. Dies wird durch eine exakte Operationstechnik und eine angepasste Geometrie des Implantats erreicht. Häufig zum Einsatz kommen Press-fit Verbindungen, bei denen das Implantat im Restknochen in einer entsprechenden Aussparung verklemmt wird. Um dieses Ziel zu erreichen, muss der Durchmesser des Implantats geringfügig größer als die im Knochen eingebrachte Bohrung sein, so dass das Implantat nach der Positionierung einen Druck auf den umliegenden Knochen ausübt. Auch in diesem Fall kann die Stabilisierung durch eine geeignete makroskopische Strukturierung der Oberfläche (z.B. Stege) verbessert werden. Die sekundäre Fixierung erfolgt durch das An- bzw. Einwachsen des Knochens in die Implantatoberfläche. Aus der bereits erwähnten Wachstumsrate des Knochens von ca. 1 – 2 $\mu\text{m}/\text{Tag}$ wird deutlich, dass die vollständige Stabilisierung des Implantats mehrere Wochen oder sogar Monate in Anspruch nimmt. In dieser Zeit darf der Patient das Implantat nicht mit voller Kraft belasten.

Aus geometrischer Sicht bestehen an die Ongrowth bzw. Ingrowth-Oberflächen folgende Anforderungen [Win01]. Der erste Schritt der Knochenneubildung an der Implantatoberfläche ist die Besiedlung mit Körperzellen [Hac01], die nachfolgend in einem mehrstufigen Prozess zu Knochen differenzieren. Da diese wie bereits erwähnt an polierten Implantatoberflächen nicht anhaften, ist bei unzementierten Implantaten in den Bereichen mit Knochenkontakt eine ausreichende Oberflächenrauigkeit unerlässlich. In der Literatur wird eine Rauigkeit im Bereich von 4 – 15 μm als optimal angesehen [Dav95, Fei95, Lar96, Won95]. Höhere Rauigkeiten sind kritisch, da die Dauerfestigkeit des Grundmaterials aufgrund der Kerbwirkung der rauen Oberfläche drastisch reduziert wird. Soll das Knochengewebe zusätzlich in die Implantatoberfläche einwachsen (sog. Osseointegration), ist neben der bereits erwähnten Oberflächenrauigkeit zusätzlich eine offene Porosität mit definierten Porenkanaldurchmessern erforderlich. In diese Porenkanäle können die Blutgefäße einwachsen und stellen so die Versorgung des neugebildeten Knochengewebes mit Blut und Nährstoffen sicher.

Grundlegende Studien zur Ermittlung der optimalen Porengröße wurden ab Anfang der 1970er Jahre durchgeführt. Die gezielte Strukturierung der Implantatoberfläche erfolgte durch

Plasmaspritzen [Hah70], Aufsintern von Kugeln [Bob80, Bob80a] bzw. Fasern [Gal71], Einsatz von pulvermetallurgischen Methoden mit temporären Platzhaltern [Nil73] sowie zu einem späteren Zeitpunkt die Abformung von pyrolysierten Polyurethanschäumen mit Tantal über chemische Gasphasenabscheidung [Bob99, Rya06]. Zusammengefasst zeigen die Studien, dass bereits Porengrößen bzw. Rauigkeiten im Bereich von 50 bis 100 µm ausreichend sind, um bei gleichmäßigem und flächigem Anwachsen des Knochens an die Implantatoberfläche eine langzeitstabile Fixierung des Implantats sicherzustellen. Ein Beispiel hierfür sind plasmabeschichtete Schäfte von Gelenkimplantaten, die sich seit vielen Jahrzehnten in der klinischen Praxis bewährt haben [Lan11]. Eine weiter verbesserte Fixierung des Implantats wird erreicht, wenn der Knochen mehrere Porenlagen in das Implantat einwachsen bzw. das Implantat komplett durchwachsen kann. Ein Anwendungsbeispiel hierfür sind Wirbelsäulenimplantate, die dem kompletten Bandscheibenersatz dienen (sog. Cages) und eine stabile Fixierung benachbarter Wirbelkörper durch Ausbildung einer knöchernen Brücke zwischen den Wirbelkörpern ermöglichen sollen [Imw07]. Ein tiefes Einwachsen des Knochens in das Implantat wird nur dann erreicht, wenn der neu gebildete Knochen ausreichend mit Blut versorgt wird [Win02]. Hierzu ist erforderlich, dass sich auch Blutgefäße in der porösen Struktur ausbilden können. Da deren Durchmesser in der Regel im Bereich von 300 – 500 µm liegt, sind Porenkanaldurchmesser in der gleichen Größenordnung sowie vollständig offene und durchgehende Porositäten wichtige Grundvoraussetzungen für die Osseointegration. Relevante Studien zeigen zudem, dass durch die Einführung der Makroporen die Primärstabilisierung des Implantats bei der Operation verbessert wird, da der Reibungskoeffizient zwischen Knochen und Implantat größer ist [Lev07]. Weiterhin konnten Bobyn et al. nachweisen, dass auch die sekundäre Fixierung des Implantats nach der Operation durch Einwachsen des Knochens rascher erfolgt und die Stabilität des Implantat-Knochen-Verbunds signifikant erhöht ist [Bob80, Bob80a, Bob99, Ste05]. Beide Faktoren führen zu einer verkürzten Rekonvaleszenzzeit für den Patienten. **Abbildung 2.2** fasst die wesentlichen Anforderungen an eine offenporöse Implantatoberfläche zusammen.

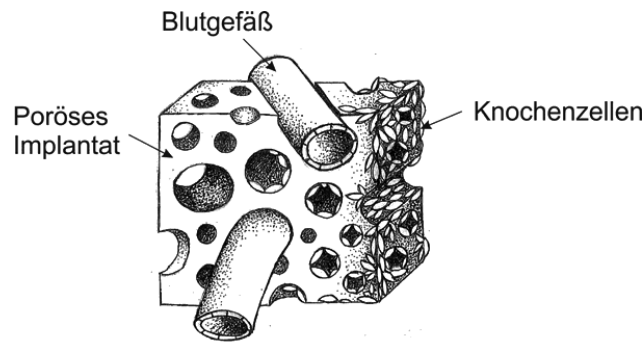


Abbildung 2.2: Randbedingungen zum Einwachsen des Knochens in eine offenporöse Implantatoberfläche. Rauigkeiten der Porenwände im Bereich von 4 – 15 µm sind optimal für das Anhaften von Knochenzellen. Porengrößen von 50 – 100 µm ermöglichen bereits eine stabile Fixierung durch Anwachsen des Knochens (sog. Ongrowth-Oberfläche), Porengrößen von mindestens 300 – 500 µm sind für das mehrere Porenlagen tiefe Einwachsen des Knochens in Verbindung mit der Neubildung von Blutgefäßen in der porösen Struktur notwendig (sog. Ingrowth-Oberfläche) [Win02].

Bei der Einführung einer definierten Oberflächenrauigkeit bzw. einer offenen, interkonnektierenden Porosität ist zu beachten, dass die erhöhte spezifische Oberfläche das Risiko einer Freisetzung von Substanzen in toxisch wirkenden Konzentrationen erhöht. Aufgrund der Ausbildung einer stabilen TiO₂-Schicht verhalten sich Ti-Legierungen stabiler als 316L-Stahl oder CoCr-Legierungen. Kleine Poren bieten ein erhöhtes Korrosionsrisiko, da sie aufgrund

des beschränkten Stoffaustausches mit dem umliegenden Gewebe die sog. Spaltkorrosion fördern [Sea98]. Eine bessere Korrosionsbeständigkeit ergibt sich im Falle offener, interkonnektierender Poren, da die Möglichkeit des freien Austauschs des Körpermediums den Erhalt schützender Oxidschichten begünstigt.

An dieser Stelle ist auch zu erwähnen, dass sich eine Fixierung des Implantats durch Ausbildung einer stabilen knöchernen Brücke zur Implantatoberfläche als nachteilig erweisen kann, wenn z.B. ein Gelenkimplantat aufgrund von fortschreitendem Verschleiß des Gelenklagers ausgetauscht werden muss. Um das Implantat zu entfernen, muss ein Teil des umgebenden Knochengewebes mit entnommen werden, so dass für die Fixierung des Folgeimplantats nur noch eine unzureichende Menge an Restknochensubstanz zur Verfügung steht. Aus diesem Grund werden Implantate mit Ingrowth-Oberflächen häufig erst bei Folgeoperationen verwendet, wenn das primär eingesetzte Implantat verschlissen ist.

Anpassung des E-Moduls (Struktur-Kompatibilität)

Auch wenn alle in **Abbildung 2.2** gezeigten Randbedingungen hinsichtlich der Oberflächenstrukturierung des Implantatwerkstoffs erfüllt sind, wächst der Knochen nur dann an die Implantatoberfläche heran bzw. in die offenporöse Implantatoberfläche ein, wenn er einen ständigen Spannungsanreiz erfährt, der in der Größenordnung der Knochenbelastung im natürlichen Bewegungsverlauf entspricht. Um dies zu erreichen, muss die Elastizität des Implantats so gut wie möglich an die Elastizität des umgebenden Empfängerorgans angepasst werden.

Diese Randbedingung wird durch die sog. *Struktur-Kompatibilität* beschrieben. Sie wird wesentlich durch die mechanischen Eigenschaften des Implantatwerkstoffs sowie das Design des Implantats beeinflusst. **Abbildung 2.3** vergleicht die E-Moduli und Zugfestigkeiten gängiger Implantatwerkstoffe mit den entsprechenden Eigenschaften des menschlichen Knochens. Unter Berücksichtigung der starken Anisotropie liegen der E-Modul und die Festigkeiten des kortikalen Knochens in der Größenordnung von 10 – 20 GPa bzw. 100 – 200 MPa (vgl. auch **Tabelle 2.1**). Die geforderten Festigkeiten werden von den gängigen Implantatwerkstoffen problemlos erreicht. Wesentlich kritischer ist die unzureichende Anpassung der E-Moduli. Wird ein Implantat mit ungenügend angepasstem E-Modul belastet, werden die resultierenden mechanischen Eigenschaften des Implantat-Knochen-Verbunds im Wesentlichen durch das Implantat dominiert. Besonders im Bereich der Krafteinleitung übernimmt das Implantat die tragenden Eigenschaften und schirmt die im natürlichen Bewegungsablauf auf den Knochen einwirkenden Spannungen ab (sog. Stress-shielding). Fällt auf diese Weise der für den Knochenauf- und umbau notwendige Spannungsanreiz weg, wird in unmittelbarer Nähe des Implantats kein neuer Knochen gebildet bzw. bestehende Knochensubstanz mit der Zeit zurückgebildet (sog. Resorption) [Rob76, Cam78], wodurch die klinische Eignung des Implantats stark beeinträchtigt wird. Mögliche Folgeerscheinungen sind eine Lockerung und Wanderung des Implantats, die zum Bruch des Implantats oder der umgebenden restlichen Knochensubstanz führen können [Kro98, Bob92]. Beides erfordert eine erneute Operation mit Austausch des Implantats. Aus **Abbildung 2.3** wird ersichtlich, dass von den anorganischen bzw. metallischen Implantatwerkstoffen Titan, Titan-Legierungen und insbesondere NiTi-Legierungen am aussichtsreichsten sind, um das Risiko der Spannungsabschirmung zu minimieren.

Ein attraktiver Ansatz zur gezielten Anpassung des E-Moduls an das Empfängerorgan ist die bereits bei den Ingrowth-Oberflächen diskutierte Einführung einer definierten Porosität des Implantatwerkstoffs. Werden die gängigen Implantatwerkstoffe eingesetzt, wird diese Anforderung durch Gesamtporositäten bevorzugt im Bereich von 40 – 80 Vol. % erreicht

[Imw07]. Da die Festigkeit des Implantatwerkstoffs mit der Porosität abnimmt, muss für die jeweilige Implantatanwendung der beste Kompromiss aus Festigkeit und Steifigkeit gefunden werden. Weiterhin muss beachtet werden, dass insbesondere kantige Poren bei dynamischer Belastung aufgrund der Kerbwirkung Bruch auslösend wirken können. Bei geeigneter Gestaltung der Makroporen besitzt dieser Ansatz jedoch eine hohe Attraktivität und ist für einige Implantatanwendungen bereits im klinischen Einsatz (z.B. für Wirbelsäulenimplantate, Zahnimplantate, Schale des Hüftgelenks). Eine kurze Übersicht hierzu findet sich in **Kapitel 2.4**.

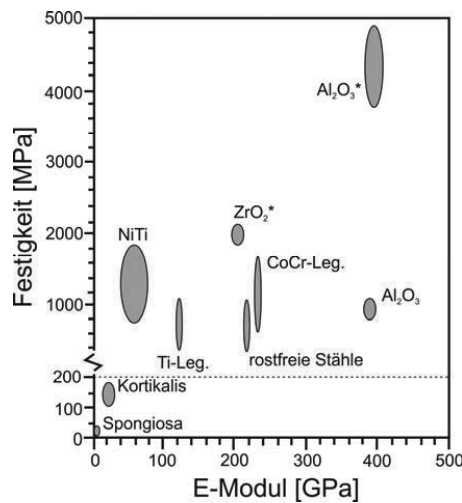


Abbildung 2.3: Vergleich der Festigkeiten und E-Moduli verschiedener Implantatwerkstoffe mit natürlichem Knochen (Kortikalis). Bei den Festigkeiten handelt es sich um Zugfestigkeiten mit Ausnahme der mit * (Druckfestigkeit) gekennzeichneten Werkstoffe [Win02].

2.3 Metallische Implantatwerkstoffe

Aus der großen Anzahl möglicher metallischer Legierungen wird nur ein geringer Bruchteil für biomedizinische Anwendungen genutzt. Dies liegt zum einen am bereits dargestellten komplexen Anforderungsprofil. Zum anderen ist die weltweite Zulassung neuer Implantatwerkstoffe ein aufwändiger und mit hohen Kosten verbundener Prozess, da die Erfüllung der strengen Normen für Implantatwerkstoffe nachgewiesen werden muss [Win02]. Im Folgenden werden nach einer kurzen historischen Übersicht die wichtigsten, als Implantatwerkstoff zugelassenen Legierungen vorgestellt und deren wesentliche Eigenschaften zusammengefasst. Auf dem Markt etabliert sind austenitische CrNi-Stähle, CoCr-Legierungen sowie CP-Titan (Commercially Pure Titanium) und Titanlegierungen. Für Sonderanwendungen werden zunehmend auch NiTi-Legierungen eingesetzt, die aufgrund ihrer Formgedächtniseigenschaften ein Alleinstellungsmerkmal aufweisen. Am Ende des Kapitels werden ausgewählte Anwendungen metallischer Implantatwerkstoffe vorgestellt.

Die Prozesskette zur Herstellung metallischer Implantate umfasst in der Regel die schmelzmetallurgische Erzeugung von Halbzeugen mit nachfolgender Umformung und Wärmebehandlung. Über die beiden letztgenannten Verfahrensschritte wird das Gefüge geeignet eingestellt, so dass ausreichende und reproduzierbare mechanische Eigenschaften resultieren. Die endkonturnahe Formgebung der Implantate erfolgt durch eine mechanische Bearbeitung der umgeformten Halbzeuge. Bei CoCr-Legierungen wird als alternative Möglichkeit vereinzelt

der Feinguss eingesetzt, bei dem die zum Teil aufwändige mechanische Bearbeitung entfällt [Win01]. Der Feinguss bietet jedoch weniger Möglichkeiten zur gezielten Gefügeeinstellung als mit Wärmebehandlungen gekoppelte Umformprozesse. Häufig schließt sich der Formgebung noch eine gezielte Modifikation der Implantatoberfläche an. Beispiele hierfür sind z.B. das Sandstrahlen zur Erhöhung der Rauigkeit oder offenporöse Beschichtungen. Eine weitere Möglichkeit sind funktionelle Beschichtungen zur Erhöhung der Biokompatibilität (z.B. Hydroxylapatit) oder der Verschleißbeständigkeit (z.B. Titannitrid), auf die in dieser Arbeit aber nicht näher eingegangen wird.

Die pulvermetallurgische Herstellung von biomedizinischen Bauteilen hat sich bisher nur für einige spezielle Anwendungen durchgesetzt. Ein Beispiel hierfür sind Brackets aus einem austenitischem CrNi-Stahl für die Aufnahme von orthodontischen Drähten in der Zahnmedizin [Pim10], die über den Metallpulver-Spritzguss hergestellt werden. In diesem Fall bietet die Pulvermetallurgie aufgrund der Komplexität der Bauteilgeometrie, der geringen Größe der Bauteile sowie der großen Stückzahl Vorteile gegenüber anderen etablierten Formgebungsverfahren. Zunehmend wird versucht, den Metallpulver-Spritzguss auch für komplex geformte Implantate aus Titanwerkstoffen einzusetzen. Ein auf dem Markt eingeführtes Bauteil ist eine Medikamentenpumpe aus Titan, bei der durch die pulvermetallurgische Herstellung aufwändige Verfahrensschritte eingespart werden können, so dass eine kostengünstigere Fertigung resultiert [Ebe08]. Weiterhin wird in der Literatur über die pulvermetallurgische Herstellung von Implantat-Prototypen wie z.B. Knochenschrauben aus Titan berichtet, die jedoch bis jetzt nur eine Nischenanwendung darstellen [Aus05, Aus06, Oba10]. Ein besonderes Potential bietet die Pulvermetallurgie für die Herstellung von Implantaten mit definierter Porosität. Der hier vorliegende Stand der Technik wird im **Kapitel 2.4** näher erläutert.

Historie metallischer Implantatwerkstoffe

Seit langem ist bekannt, dass metallische Implantatwerkstoffe ein großes Potential für die Fixierung von Frakturen (Osteosyntheseplatten, Nägel, Schrauben, Drähte), für den Gelenkersatz (Hüfte, Schulter, Knie) sowie für den Ersatz irreversibel geschädigter Knochensubstanz aufweisen. Ein Überblick zur Historie metallischer Implantatwerkstoffe findet sich in der Literatur [Hac01, Win02] und wird hier in kompakter Form wiedergegeben. Der erste Einsatz von metallischen Drähten zur Fixierung von Knochenbrüchen geht auf das Jahr 1775 zurück. In den folgenden Jahrzehnten wurden zunehmend Studien zur Verträglichkeit metallischer Werkstoffe im menschlichen Organismus durchgeführt. Erwartungsgemäß zeigten die Edelmetalle Gold, Silber und Platin aufgrund ihrer Korrosionsbeständigkeit die beste Körperverträglichkeit. Der Einsatz von Platin-Draht zur Versorgung von Knochenbrüchen wurde 1818, von Silber-Draht 1827 berichtet. 1829 verfasste Levert eine umfassende Arbeit über die Verträglichkeit von Metallen im Körper. Ein großes Problem bei den ersten Operationen war das hohe Infektionsrisiko. Erst 1880 wurden aseptische Operationsmethoden entwickelt, was einen großen Fortschritt in der Implantationsmedizin darstellte. 1886 entwickelte Hansmann die ersten Knochenplatten, die aus einem Stahl mit Nickelüberzug hergestellt waren. Die Edelmetalle zeigten eine für die Stabilisierung von Knochenbrüchen zu geringe Festigkeit und fanden kaum noch Anwendung. 1920 wurden von Krupp die CrNi-Stähle (V2A, V4A) eingeführt, die aufgrund der Ausbildung einer selbstpassivierenden Cr_2O_3 -Schicht eine deutliche Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit in Verbindung mit guten mechanischen Eigenschaften brachten und aus diesem Grund u.a. auch erfolgreich für Knochenplatten und -schrauben sowie Zahnersatzimplantate eingesetzt wurden. 1936 wurde eine eisenfreie, molybdänhaltige Gusslegierung auf Kobalt- und Chrombasis unter dem Handelsnamen Vitallium® auf den Markt gebracht, die sich im menschlichen Körper als bioinert erwies. In den 1930er Jahren kamen die ersten Prothesen für den teilweisen bzw. vollständigen Hüftgelenkersatz zum Einsatz. Ein großer Vorteil der CoCr-Legierungen ist die hohe Verschleißbeständigkeit, die im

Lager künstlicher Gelenke (z.B. in der Paarung Hüftkopf – Hüftschale) Anwendung findet. Seit den 1950er Jahren wurden erstmals intensiv CP-Titan sowie die Titanlegierung Ti-6Al-4V als Implantatwerkstoffe untersucht. Erste Anwendungen waren niedrig belastete Implantate wie z.B. eine künstliche Herzklappe [Win01]. Titan und Ti-6Al-4V zeichneten sich im Vergleich zu den anderen Implantatwerkstoffen durch einen deutlich geringeren Elastizitätsmodul aus, wodurch das Risiko der Knochenresorption durch Spannungsabschirmung vermindert wurde. In Verbindung mit der hohen Korrosionsbeständigkeit und spezifischen Festigkeit [Hil66] wird vor allem die Titanlegierung Ti-6Al-4V seit den 1970er Jahren zunehmend für orthopädische Implantate eingesetzt [Win01, Bre03]. Auch wenn bisher in klinischen Studien nicht eindeutig belegt, wird das Legierungselement Vanadium aufgrund der befürchteten Zelltoxizität als kritisch eingestuft. Aus diesem Grund wurde 1985 die vanadiumfreie Titanlegierung Ti-6Al-7Nb als Implantatwerkstoff eingeführt, deren mechanische Eigenschaften sich mit der klassischen Ti-6Al-4V-Legierung weitgehend decken. Als Alternative zu den Titanlegierungen wird seit den 1940er Jahren auch Tantal auf seine Eignung als Implantatwerkstoff untersucht, es hat sich aber bis heute nur in Nischenanwendungen etabliert [Pud42, Ech45, Bla94]. Die bekannteste Anwendung ist der Tantal Schaum von Zimmer, der unter dem Namen Trabecular Metal™ für eine Reihe von Implantatanwendungen vertrieben wird [Bob99, Zar01, Lev06, Zim10].

1960 entwickelte Charney modular aufgebaute Hüftgelenksprothesen, die durch ein Baukastensystem vor und auch noch während der Operation individuell an die Anatomie des Patienten angepasst werden konnten. Diese Hüftgelenksprothesen waren erstmals mit Knochenzement (Polymethylmethacrylat PMMA) im Knochen fixiert. Dieser konnte zwar die Fixierung des Implantats im Knochen verbessern, war jedoch keine zuverlässige Lösung, um das Problem der Knochenresorption in Folge der Spannungsabschirmung (Stress-shielding) aufgrund schlecht angepasster Steifigkeit des Implantats zu umgehen. Aus diesem Grund wurde seit Anfang der 1970er Jahre als weiterer Lösungsansatz verfolgt, Implantate mit einer porösen Beschichtung zu versehen oder durchgehend porös zu gestalten [Hah70, Hir71, Gal71, Web72, Nil73, Bob80, Bob99]. Durch die Einführung der Porosität wurden die elastischen Eigenschaften des Implantats besser an die Elastizität des Knochens angepasst, wodurch das Risiko der Spannungsabschirmung minimiert wurde. Weiterhin ermöglichte das Einwachsen des Knochens in die poröse Oberfläche eine verbesserte, zementfreie Verankerung des Implantats im menschlichen Bewegungsapparat. Die ersten Ansätze zur porösen Oberflächenstrukturierung waren plasmagespritzte Implantatoberflächen [Hah70] sowie das Aufsintern von Netzen oder Gestriken auf der Implantatoberfläche [Hir71, Gal71]. Erste Versuche der pulvermetallurgischen Implantatherstellung mit temporären Platzhaltern werden von Nilles et al. 1973 beschrieben [Nil73]. Später folgte das Aufsintern grober Pulverfraktionen zur gezielten Strukturierung der Implantatoberfläche [Bob80, Bob80a, Yue84, Koh90].

Nach der Entdeckung des Formgedächtniseffekts 1963 durch Buehler [Bue63], dauerte es etwa 10 Jahre bis der Einsatz von NiTi für biomedizinische Zwecke erstmals diskutiert wurde [Cut73]. Das erste NiTi-Implantat war ein Nitinol-Filter, der zur minimalinvasiven Behandlung von Lungenembolien eingesetzt wurde [Sim77]. Seit Anfang der 1990er Jahre hat sich NiTi in der Biomedizin etabliert. Die Hauptanwendungsgebiete sind orthodontische Drähte zur Regulierung von Gebissfehlstellungen [Osh92], sowie Stents, die zur Öffnung bzw. Stabilisierung von Gefäßen im menschlichen Körper dienen [Yah00]. In beiden Fällen basiert die Funktion auf der Pseudoelastizität der verwendeten Legierung bei Körpertemperatur. Im gleichen Zeitraum wurde ein pulvermetallurgisches Verfahren zur Herstellung von porösem NiTi durch eine exotherme Reaktion der Elementpulver Ni und Ti entwickelt [Mar91, Gon92, Iti94], dessen Potential zur Herstellung von Knochenersatzwerkstoffen erkannt und im Anschluss intensiv für diese Anwendung optimiert wurde [Sim95, Rha99, Aye99, Kan02,

Kuj03]. Resultat dieses Optimierungsprozesses war die Markteinführung eines porösen NiTi-Implantats für den Bandscheibenersatz in der Wirbelsäule durch die kanadische Firma Biorhex [Ass03, Ass03a].

Seit den letzten Jahren wird intensiv an der Entwicklung von Implantaten aus Magnesiumlegierungen gearbeitet [Wol10, Wit10, Xin11]. Diese zeichnen sich neben einem im Vergleich zu Titan besser an den Knochen angepassten E-Modul durch die besondere Eigenschaft aus, dass sie sich im Körpermedium auflösen und so für den Patienten im Idealfall Folgeoperationen nach der Heilung entfallen. Als potentielle Anwendungen werden gefäßerweiternde Stents, Knochenschrauben und gering belastete Knochenplatten (z.B. im Gesichtsbereich) diskutiert. Wesentliche Entwicklungsziele sind die Einstellung kontrollierter Auflösungsraten und die Vermeidung starker Gasentwicklung, die das umliegende Gewebe schädigt. Weiterhin wird an der Entwicklung von porösen Mg-Legierungen gearbeitet, die als Knochenersatzwerkstoff eingesetzt werden können [Wen01, Gu10]. Zum gegenwärtigen Zeitpunkt steht die Markteinführung von Magnesium-Implantaten aber noch aus.

Austenitische CrNi-Stähle

Der Stahl 316L (1.4404) ist einer der am weitesten verbreiteten rostfreien Stähle und hat sich auch als klinisch zugelassener Implantatwerkstoff etabliert. Es handelt sich um einen austenitischen CrNi-Stahl (kfz-Gitter) mit folgender chemischer Zusammensetzung: Fe-Basis, 17 – 20 % Cr, 12 – 14 % Ni, 2 – 4 % Mo, ≤ 2 % Mn, $\leq 0,75$ % Si, $\leq 0,03$ % C (in Gew. %). Die mechanischen Eigenschaften von 316L sind bestimmt durch eine niedrige Dehngrenze in Verbindung mit einer hohen Bruchdehnung. Diese Kombination erklärt die gute Kalt- und Warmumformbarkeit der Legierung. Je nach Art der Umformung und Wärmebehandlung können die mechanischen Eigenschaften in einem weiten Bereich eingestellt werden. **Tabelle 2.4** fasst die wesentlichen mechanischen Eigenschaften in Abhängigkeit vom jeweiligen Werkstoffzustand zusammen [Ung84]. Der hohe E-Modul der 316L-Legierung von 210 GPa birgt bei einer Anwendung für Knochenimplantate ein hohes Risiko der Spannungsabschirmung mit anschließender Knochenresorption.

Im Kontakt mit dem Körpermedium ist der Stahl 316L durch die Ausbildung einer 1 – 5 nm dicken Cr_2O_3 -Schicht, die sich durch spontane Passivierung bildet, geschützt. Auch wenn das in der Legierung enthaltene Element Mo die Stabilität der Cr_2O_3 -Schicht und das Potential zur Repassivierung verbessert, sind 316L-Stähle anfällig für Spalt- oder Reibkorrosionsprozesse, die z.B. an der Verschraubung von Osteosyntheseplatten auftreten können. Weiterhin stellen CrNi-Stähle ein Risiko für Cr- bzw. Ni-Allergiker dar, speziell wenn die passivierende Oxidschicht durch Korrosion geschädigt ist.

Tabelle 2.4: Mechanische Eigenschaften des Stahls 316L (1.4404) nach unterschiedlichen Herstellungs- und Wärmebehandlungsverfahren [Ung84].

Legierung	Werkstoffzustand	Zugfestigkeit [MPa]	Bruchdehnung [%]	Dauerfestigkeit [MPa]
316L (1.4404)	gegossen	275 - 520	> 30	160 - 250
	geschmiedet	< 585	> 30	145 - 320
	geglüht	480 - 600	40 - 65	150 - 260
	kaltverformt	605 - 1240	12 - 35	240 - 415

CoCr-Legierungen

CoCr-Legierungen kommen sowohl im Gusszustand als auch im geschmiedeten Zustand zum Einsatz. Im Gusszustand liegt ein mehrphasiges Gefüge mit einer kfz-Matrix und Mischkarbiden der Elemente Mo und Cr vor, das eine hohe Verschleißbeständigkeit aufweist und deshalb bevorzugt für die Gleitflächen in künstlichen Gelenken (z.B. Kugel im künstlichen Hüftgelenk) verwendet wird. Durch eine Diffusionsglühung oberhalb von 1200°C kann die Zähigkeit des Gusswerkstoffs erhöht werden. Dies ist jedoch mit einem Festigkeitsverlust verbunden. Für hochbelastete Anwendungen (z.B. Schaft eines künstlichen Hüftgelenks) werden CoCr-Legierungen kaltverformt oder geschmiedet, wodurch die Dauerfestigkeit deutlich angehoben werden kann. Schmiedelegerungen liegen in der Regel in Form eines einphasigen, kfz-Gefüges vor. Die **Tabellen 2.5 und 2.6** fassen die chemische Zusammensetzung der wesentlichen CoCr-Legierungen sowie die mechanischen Eigenschaften in den unterschiedlichen Werkstoffzuständen zusammen. Der E-Modul der CoCr-Legierungen liegt in der Größenordnung von 200 GPa, so dass auch hier das Risiko der Spannungsabschirmung bei der Implantatanwendung besteht.

Tabelle 2.5: Chemische Zusammensetzung in der Implantattechnik etablierter CoCr-Legierungen sowie deren Handelsbezeichnung. Alle Angaben in Gew. % [Koh92].

Element	CoCrMo-Guss- und Schmiedelegerung Vitallium®	CoCrWNI-Schmiedelegerung Haynes Stellite HS25	CoNiCrMo-Schmiedelegerung MP 35N Protasul 10
Co	Basis	Basis	Basis
Cr	27,0 – 30,0	19,0 – 21,0	19 – 21
Mo	5,0 – 7,0	-	9,0 – 10,5
Ni	< 1,0	9,0 – 11,0	33,0 – 37,0
Fe	< 0,75	< 3,0	< 1,0
C	< 0,35	< 0,4	< 0,15
Si	< 1,0	< 0,4	< 0,15
Mn	< 1,0	1,0 – 2,0	< 0,15
W	-	14,0 – 16,0	-
Ti	-	-	1,0

Tabelle 2.6: Mechanische Eigenschaften in der Implantattechnik etablierter CoCr-Legierungen in Abhängigkeit vom jeweiligen Werkstoffzustand [Ung84, Pil84, Wei90].

Legierung	Werkstoffzustand	Zugfestigkeit [MPa]	Bruchdehnung [%]	Dauerfestigkeit [MPa]
CoCrMo	gegossen	650 - 1000	8 - 25	190 - 400
	geschmiedet	1175 - 1600	8 - 28	500 - 970
CoCrWNI	geglüht	900 - 1220	40 - 60	280 - 415
	kaltverformt	1350 - 1900	10 - 22	500 - 590
CoNiCrMo	geglüht	800	40 - 50	330 - 340
	kaltverformt	1000 - 1280	10	555

Ähnlich wie bei den CrNi-Stählen sind CoCr-Legierungen durch die spontane Ausbildung einer passivierenden Cr_2O_3 -Schicht vor Korrosion geschützt. Sie zeigen vor allem bei feinkörnigen Gefügen eine geringere Anfälligkeit gegen Spaltkorrosion als CrNi-Stähle. Trotzdem wurden bei Patienten mit orthopädischen CoCr-Implantaten erhöhte Metallionenkonzentrationen im Blut und im Urin nachgewiesen. Steinemann et al. [Ste80] bestimmten für eine CoCrMo-Legierung *in vivo* eine Korrosionsrate von $26 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$, die um den Faktor 300

höher liegt als die für Titanlegierungen veröffentlichte Werte. Weiterhin wurde bei *in vitro* Untersuchungen gezeigt, dass die an den Gleitflächen künstlicher Gelenke auftretenden Verschleißpartikel von CoCr-Legierungen, deren Größe üblicherweise im Bereich von 0,5 – 2 µm liegen, zelltoxisch wirken können [Eva94, Win01].

Titan und Titanlegierungen

In der klinischen Praxis haben sich Implantate aus CP-Titan (Commercially Pure Titanium) sowie den Titanlegierungen Ti-6Al-4V und Ti-6Al-7Nb etabliert. Je nach der chemischen Reinheit wird CP-Ti in vier Klassen (Grade 1 – 4) unterteilt, die sich im Gehalt der Spurenelemente C, H, N, O und Fe unterscheiden. Der maximal zulässige Gehalt der Spurenelemente ist in der ISO-Norm 5832-2 festgelegt und in **Tabelle 2.7** gezeigt.

Tabelle 2.7: Chemische Zusammensetzung von CP-Ti-Werkstoffen gemäß ISO 5832-2. Alle Angaben in Gew. %.

Element	Grade 1	Grade 2	Grade 3	Grade 4
Ti	Basis	Basis	Basis	Basis
C	0,10	0,10	0,10	0,10
H	0,0125	0,0125	0,0125	0,0125
N	0,03	0,03	0,05	0,05
O	0,18	0,25	0,35	0,40
Fe	0,15	0,20	0,25	0,30

Für die Verarbeitung von CP-Ti ist zu beachten, dass bei 882°C eine reversible Phasenumwandlung von der hexagonalen Tieftemperaturphase α -Ti in die kfz-Hochtemperaturphase β -Ti auftritt, die mit einem Volumensprung verbunden ist. Mit zunehmenden Verunreinigungsgehalten nimmt auch die α/β -Umwandlungstemperatur zu. Sie beträgt bei Titan grade1 bereits 890°C und steigt bei Titan grade4 auf 950°C an [Pet96]. Der Volumensprung bei Phasenumwandlung ist z.B. bei Hochtemperaturbeschichtungsprozessen kritisch, da Risse initiiert werden können. Das hexagonale α -Ti-Gitter besitzt eine vergleichsweise hohe Löslichkeit für die Spurenelemente, die entweder auf Zwischengitterplätzen (C, N, H, O) eingelagert werden oder einen Mischkristall (Fe) bilden. Die maximale Löslichkeit von Sauerstoff in α -Titan liegt bei 33 At. % [Sch65, Mur87], von Kohlenstoff im Bereich von 1 - 2 At. % [Oka95] sowie für Stickstoff bei 25 At. % [Oka93]. Aus diesem Grund ist bei der Erfüllung der Norm ISO 5832-2 noch keine Ausscheidung von Oxiden, Karbiden, Nitriden oder intermetallischen Phasen zu erwarten. Mit steigendem Gehalt an Zwischengitteratomen kommt es zu einer zunehmenden Behinderung der Versetzungsbewegung bei plastischer Deformation, wodurch die Festigkeit gesteigert und die Bruchdehnung verringert wird. **Tabelle 2.8** fasst die mechanischen Eigenschaften von CP-Ti in Abhängigkeit von den Spurenelementgehalten gemäß der Norm ISO 5832-2 zusammen. Der E-Modul von CP-Ti liegt bei etwa 100 bis 110 GPa [Pet02], wodurch das Risiko der Knochenresorption durch Spannungsabschirmung gegenüber den vorher genannten Implantatwerkstoffen geringer ist.

Die für Implantatanwendungen etablierten Titanlegierungen Ti-6Al-4V und Ti-6Al-7Nb sind zweiphasige $\alpha+\beta$ -Legierungen, wobei das Legierungselement Al die α -Phase, das Element V bzw. Nb die β -Phase stabilisiert. Durch geeignete Prozessführung wird für die Implantatanwendung bevorzugt ein globulares $\alpha+\beta$ -Gefüge eingestellt, das eine höhere Dauerfestigkeit unter zyklischer Belastung besitzt als lamellare $\alpha+\beta$ -Gefüge. **Tabelle 2.9** fasst die in der ISO 5832-3 bzw. ISO 5832-11 Norm vorgeschriebene Legierungszusammensetzung inklusive der

zulässigen Gehalte an Spurenelementen zusammen. **Tabelle 2.10** zeigt die wesentlichen mechanischen Eigenschaften bei statischer Belastung. Der E-Modul der beiden Titanlegierungen ist gegenüber dem CP-Ti leicht erhöht und liegt im Bereich von 110 – 140 GPa [Pet02].

Die Dauerfestigkeit von Implantatwerkstoffen wird stark durch die Mikrostruktur und die Oberflächeneigenschaften beeinflusst. Am Beispiel der Legierung Ti-6Al-7Nb wird gezeigt, wie stark sich die Dauerfestigkeit ändert, wenn die Oberfläche modifiziert wird. Die in **Tabelle 2.11** gezeigten Werte geben die Umlaufbiegefestigkeit für 10 Millionen Lastzyklen mit einem Lastverhältnis von $R = -1,0$ an.

Tabelle 2.8: Mechanische Eigenschaften von CP-Titanwerkstoffen gemäß ISO 5832-2.

CP-Ti	Werkstoffzustand	0.2 %-Dehngrenze [MPa]	Zugfestigkeit [MPa]	Bruchdehnung [%]
Grade 1	geglüht	170	240	24
Grade 2	geglüht	230	345	20
Grade 3	geglüht	300	450	18
Grade 4	geglüht	440	550	15
	geschmiedet	520	680	10

Tabelle 2.9: Chemische Zusammensetzung der Legierungen Ti-6Al-4V gemäß ISO 5832-3 sowie Ti-6Al-7Nb gemäß ISO 5832-11. Alle Angaben in Gew. %.

Element	Ti-6Al-4V	Ti-6Al-7Nb
Ti	Basis	Basis
Al	5,50 – 6,75	5,50 – 6,50
V	3,50 – 4,50	-
Fe	< 0,30	< 0,25
Nb	-	6,50 – 7,50
O	< 0,20	< 0,20
N	< 0,05	< 0,05
H	< 0,015	< 0,009
C	< 0,08	< 0,08
Ta	-	< 0,50

Tabelle 2.10: Mechanische Eigenschaften der Legierungen Ti-6Al-4V gemäß ISO 5832-3 sowie Ti-6Al-7Nb gemäß ISO 5832-11.

Legierung	Werkstoffzustand	0.2 %-Dehngrenze [MPa]	Zugfestigkeit [MPa]	Bruchdehnung [%]
Ti-6Al-4V	geschmiedet und poliert	780	860	10
Ti-6Al-7Nb	geschmiedet und poliert	800	900	10

Tabelle 2.11: Dauerfestigkeit (Umlaufbiegefestigkeit) der Legierung Ti-6Al-7Nb bei 10 Millionen Lastzyklen mit einem Lastverhältnis $R = -1,0$ an Luft [Win01].

Legierung Ausgangszustand	Oberflächenzustand	Dauerfestigkeit [MPa]
Ti-6Al-7Nb geschmiedet bzw. umgeformt	poliert	600
	sandgestrahlt, $R_a = 1 - 2 \mu\text{m}$	550
	sandgestrahlt, $R_a = 4 - 6 \mu\text{m}$	450
	Aufsintern poröse Beschichtung	200
	Laserbeschriftung, standard	190
	Laserbeschriftung, optimiert	450

Titan und seine Legierungen zeigen aufgrund der Ausbildung einer passivierenden, thermodynamisch stabilen TiO_2 -Schicht eine sehr gute Korrosionsbeständigkeit und Biokompatibilität. Die Dicke der passivierenden Oxidschicht liegt bei CP-Ti im Bereich von 2 – 4 nm, bei Ti-Al6-4V und Ti-Al6-Nb7 in der Größenordnung von 7 – 9 nm. Im passivierten Zustand ist die Auflösungsrate von Titanwerkstoffen sehr gering. Williams [Wil81] berichtet von einer Korrosionsrate in einer körperanalogen Flüssigkeit von rund $0,09 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$, die um ca. 2 Zehnerpotenzen niedriger liegt als bei CoCr-Legierungen. Weiterhin wurden für Titan und die beiden Titanlegierungen in der klinischen Praxis weder Spalt- noch Spannungsrisskorrosion beobachtet [Win02].

NiTi-Legierungen

Mechanische Eigenschaften

Für biomedizinische Anwendungen werden in erster Linie binäre NiTi-Legierungen eingesetzt. Die zulässigen Verunreinigungsgehalte biomedizinischer NiTi-Implantate sind in der ASTM-Norm F2063-05, die für umformtechnisch hergestellte Legierungen gilt, festgelegt. Als Obergrenze ist ein maximaler Gehalt an Sauerstoff und Kohlenstoff von jeweils 0,05 Gew. % zulässig. Da die intermetallische Phase NiTi eine nahezu vernachlässigbare Löslichkeit für Sauerstoff ($\leq 0,0045$ At. % O, gelöst in Oktaederlücken [Sto59, Shu85, Sab98]) und so gut wie keine Löslichkeit für Kohlenstoff und Stickstoff besitzt [Mue63, Shu85, Due11], kommt es bei der Prozessführung zur Bildung spröder Oxid- und Karbidphasen in der NiTi-Matrix. Im Gegensatz zur Bauteiloberfläche kommt es jedoch in der Matrix nicht zur Bildung von TiO_2 -Ausscheidungen [Due11]. Stattdessen besitzt der Sauerstoff eine hohe Löslichkeit in der intermetallischen Ti_2Ni -Phase. Durch die Einlagerung der Sauerstoffatome wird die Ti_2Ni -Phase zudem auch auf der Ni-reichen Seite des Phasendiagramms stabilisiert [Fre10]. In der Literatur wird die gebildete, sauerstoffhaltige Phase häufig als $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}_x$ bezeichnet, wobei für den Sauerstoffgehalt $0 \leq x \leq 1$ gilt [Mue63, Jac72, Nis86, Oli97]. Die Phase besitzt eine kfz-Struktur und hat das gleiche kristallographische Grundgerüst wie die Ti_2Ni -Phase. Der Einbau von Sauerstoffatomen ändert die Gitterparameter nur geringfügig [Nis86]. Ob tatsächlich eine oxidische Phase oder eine intermetallische Phase, in der Sauerstoff gelöst ist, vorliegt, wird derzeit kontrovers diskutiert [Fre10]. Im Gegensatz dazu bildet der bei der Prozessführung eingebrachte Kohlenstoff mit dem Titan aus der NiTi-Matrix die erwartete Karbidphase TiC, die ebenfalls ein kfz-Gitter aufweist [Mue63, Fre04, Due11]. Die vergleichsweise geringen Stickstoffgehalte in NiTi-Legierungen sind in dieser Phase gelöst, so dass streng genommen eine Mischphase der Form $\text{TiC}_x\text{N}_{x-1}$ mit $0 \leq x \leq 1$ vorliegt [Oli97]. Weiterhin besitzt die TiC-Phase auch eine geringe Löslichkeit für Sauerstoff [Goz99]. Die Fremdphasen werden in der Literatur als Bruch auslösend beschrieben. Der erwartete negative Einfluss auf die Duktilität sowie die Dauerfestigkeit des Werkstoffs wird aber kontrovers diskutiert [Fre10, Due11]. Als besonders kritisch wird die Bildung der Titankarbide eingestuft, wenn extrem kleine Bauteildimensionen vorliegen. Bei dynamisch belasteten Stents erhöhen TiC-Partikel das Risiko eines frühzeitigen Bruch der filigranen NiTi-Stege. Ein für viele biomedizinische Anwendungen wesentliches Merkmal von NiTi-Legierungen sind die Formgedächtniseigenschaften (Ein-Wege-Effekt und Pseudoelastizität), die auf einer reversiblen Phasenumwandlung zwischen der Hochtemperaturphase Austenit und der Tieftemperaturphase Martensit beruhen. Die Umwandlungstemperatur zwischen den beiden Phasen kann über das Ni:Ti-Verhältnis eingestellt werden [Kha02]. Hierbei ist zu beachten, dass die Bildung der oxidischen und karbidischen Phasen der NiTi-Matrix Titan entzieht, so dass sich das Ni:Ti-Verhältnis in Richtung höherer Ni-Gehalte verschiebt. Dieser Effekt hat einen Einfluss auf die Phasenumwandlungstemperaturen [Oli97, Fre10]. Eine ausführliche Darstellung hierzu findet sich später im Kapitel. Auch ohne Auftreten des Formgedächtniseffekts zeigen NiTi-

Werkstoffe elastische Eigenschaften, die der Elastizität des Knochens besser angepasst sind als alle anderen metallischen Implantatwerkstoffe. So liegt der E-Modul der Hochtemperaturphase Austenit bei 83 GPa, der E-Modul der Tieftemperaturphase Martensit bei lediglich 23 – 41 GPa [Hod00, Mem08]. **Tabelle 2.12** fasst die wesentlichen mechanischen Eigenschaften binärer NiTi-Legierungen zusammen.

Tabelle 2.12: Mechanische Eigenschaften der Legierung NiTi in Abhängigkeit von dem Phasenzustand sowie dem Werkstoffzustand [Hod00, Mem08].

Legierung	Werkstoffzustand	Einsetzen Ein-Wege-Effekt bzw. Pseudo-elastizität [MPa]	konventionelle Dehngrenze [MPa]	Zugfestigkeit [MPa]	Bruchdehnung [%]
NiTi Martensit	geglüht	70 - 200	-	-	-
NiTi Austenit	geglüht	200 - 650	550 - 700	900	20 - 60
	kaltverfestigt	-	-	1900	5 - 20

Trotz des hohen Ni-Gehalts wird in der Literatur von einer guten Biokompatibilität der NiTi-Legierungen berichtet, die vergleichbar mit der Biokompatibilität von Edelstahl und Titanlegierungen ist [Rhy98, Dec00, Thi02]. Hierfür verantwortlich ist die Ausbildung einer stabilen, passivierenden TiO_2 -Schicht. Diese wird auf der Oberfläche aus thermodynamischen Gründen bevorzugt gegenüber einer NiO-Schicht gebildet. Trotz allem sind der Einbau von Ni-Ionen in der Oxidschicht und damit die Freisetzung von Ni-Ionen an das umgebende Gewebe nicht vollständig auszuschließen. Dieser Fall kann insbesondere auftreten, wenn das NiTi-Bauteil dynamisch belastet wird. Freie Ni-Ionen können im Gewebe allergische [Wil96, Lac96], toxische [Cas86] oder karzinogene [Hay97, Oli97] Reaktionen hervorrufen. Eine umfassende Diskussion zur gezielten Passivierung von NiTi-Legierungen sowie des Aufbaus und der Stabilität der Oxidschicht findet sich in den Arbeiten von Shabalovskaya [Sha95, Sha02, Sha04, Sha06, Sha08].

Historie der Formgedächtnislegierungen

Die charakteristische Eigenschaft von Formgedächtnislegierungen (FGL) ist das Auftreten einer nahezu vollständig reversiblen Formänderung, selbst wenn der Werkstoff weit über seine Elastizitätsgrenze verformt wird. Erstmals entdeckt wurde der Formgedächtniseffekt (FGE) im Jahr 1932 an der Gold-Cadmium-Legierung $\text{Au}_{47,5}\text{Cd}$ (in At. %). Beobachtet wurde eine thermisch induzierte, reversible Formänderung des Kristallgitters [Oel32]. Eine erste wissenschaftliche Beschreibung des Phänomens lieferten 1949 Kurdjumov und Khandros [Kur49] sowie 1951 Chang und Read [Cha51], die den Effekt als thermoelastisches Verhalten der martensitischen Phase der Legierung diskutierten. In den folgenden Jahrzehnten wurden Formgedächtniseigenschaften auch an anderen Legierungssystemen wie CuZn, FeMnSi und FePt nachgewiesen [Way89, Kim92]. Heute sind mehr als 50 Legierungssysteme mit Formgedächtniseigenschaften bekannt [Yah00]. Der technische Durchbruch der FGL wurde in den 60er Jahren durch die Entdeckung des FGE an NiTi-Legierungen initiiert [Bue63, Bue67]. Ursache hierfür war die im Vergleich zu den anderen Legierungssystemen deutlich ausgeprägtere Effektgröße, die die Grundlage für technische Anwendungen darstellte [Ots98]. Weitere spezifische Materialeigenschaften wie die gute Biokompatibilität und Korrosionsbeständigkeit führten dazu, dass NiTi heute die am häufigsten verwendete Formgedächtnislegierung ist. Entsprechend besitzt dieses Legierungssystem ein hohes Anwendungspotential in den unterschiedlichsten Bereichen, wie z.B. der Medizintechnik, der Verbindungstechnik oder der Schaltechnik als Aktorelement [Due94, Fun87, Hum01].

Martensitische Phasenumwandlung

Die Grundlage der Formgedächtniseigenschaften ist die martensitische Phasenumwandlung zwischen der Hochtemperaturphase Austenit (β -Phase) und der Tieftemperaturphase Martensit (α -Phase). Der Begriff „martensitische Umwandlung“ bezeichnete ursprünglich nur die martensitische Transformation in Stählen, wurde aber im Laufe der Zeit auf relevante Phasenumwandlungen anderer Legierungen und Stoffsysteme übertragen. Die martensitische Phasenumwandlung stellt eine besondere Form der Phasenumwandlung im festen Zustand dar. Wichtigstes Merkmal ist die Eigenschaft, dass die Umwandlung diffusionslos erfolgt und somit auch bei sehr niedrigen Temperaturen ablaufen kann. Es findet keine Änderung der chemischen Zusammensetzung statt. Diffusionslose Umwandlungen sind Reaktionen erster Ordnung, die meist durch eine heterogene Keimbildung an Gitterdefekten wie Phasengrenzen, Korngrenzen, Stapelfehlern oder Ausscheidungen ausgelöst werden. Die Umwandlung der Hochtemperaturphase Austenit in die Niedertemperaturphase Martensit erfolgt durch eine Scherung des Kristallgitters, welche durch eine kollektive Bewegung von Atomen ausgehend von den Gitterdefekten gekennzeichnet und in der Regel mit einer Volumenänderung verbunden ist. Innerhalb der umgewandelten Bereiche behalten die Atome ihre nächsten Nachbarn. Die gebildeten Martensit-Kristallite haben bevorzugt eine Platten- bzw. Linsenform.

Aus der Volumendifferenz zwischen der Austenit- und Martensitphase ergeben sich an den Phasengrenzflächen Spannungen, die die Reversibilität der Phasenumwandlung beeinflussen können. Bei Stählen werden aufgrund des großen Volumenunterschieds so große Spannungen induziert, dass an den Phasengrenzflächen Versetzungen in so hoher Dichte gebildet werden, dass der Werkstoff irreversibel plastisch verformt und so die Rückumwandlung verhindert wird. Voraussetzung für das Auftreten einer reversiblen Phasenumwandlung, die die Grundlage des Formgedächtniseffekts darstellt, sind so geringe Volumenunterschiede, dass im Idealfall keine Versetzungen an den Phasengrenzen induziert werden. Hornbogen bezeichnet diese Art der Umwandlung auch als thermoelastische martensitische Phasenumwandlung [Hor91]. Die Reversibilität der Umwandlung in realen Systemen wird verbessert, wenn Spannungen zusätzlich durch Akkomodation energetisch günstig angeordneter Martensitvarianten und durch Zwillingsbildungen abgebaut werden (**Abbildung 2.4**). Bei einer Zwillingsbildung werden Atome parallel zur Zwillingssebene, die durch den Kristalltyp festgelegt wird, verschoben. Dabei legen die Atome, anders als bei Versetzungsbewegungen, nennenswerte Wege zurück.

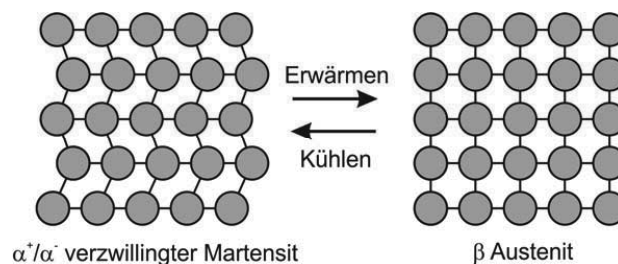


Abbildung 2.4: Prinzip der martensitischen Umwandlung in Verbindung mit einem Spannungsabbau in der Martensitphase durch Zwillingsbildung.

Abbildung 2.5 zeigt den Verlauf der martensitischen Umwandlung der für die meisten Formgedächtnisanwendungen relevanten NiTi-Phase. Ausgangspunkt der Umwandlung ist die krz-Hochtemperaturphase Austenit, die kristallographisch die Gittermodifikation B2 besitzt. Durch die Absenkung der Temperatur unter die Phasenumwandlungstemperatur bzw. in ei-

nem bestimmten Temperaturbereich auch durch Anlegen einer Spannung bildet sich die monokline Tieftemperaturphase Martensit mit der Gittermodifikation B19' [Hor86, Ots99, Kha02, Ots05]. **Abbildung 2.5** zeigt eine der möglichen Scherungen des Gitters in $[-110]_{B2}$ -Richtung. Insgesamt ergeben sich aufgrund der kubischen Symmetrie 24 mögliche Varianten zur Bildung des monoklinen Martenits [Wur00], die sich hinsichtlich der resultierenden Umwandlungsspannungen und -dehnungen unterscheiden [Gal99]. In Summe liegt die Volumenänderung bei der martensitischen Phasenumwandlung des NiTi-Gitters bei $< 0,2 \%$ und erfüllt so die Grundvoraussetzung für das Auftreten der reversiblen Phasenumwandlung. Jedoch können selbst aufgrund dieser geringen Fehlpassung Versetzungen gebildet werden, die eine vollständige Reversibilität der Phasenumwandlung bereits ab dem ersten Zyklus verhindern.

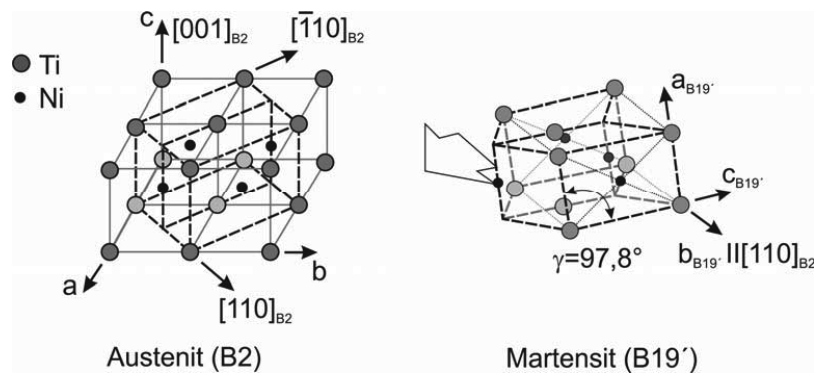


Abbildung 2.5: Strukturelle Änderung der Kristallstrukturen während der Phasenumwandlungen für NiTi [Ots99].

Wird die Phasenumwandlung vom Martensit in den Austenit thermisch induziert, ist hierfür eine Unterkühlung ΔT gegenüber der thermodynamischen Gleichgewichtstemperatur T_0 notwendig. Mit zunehmender Unterkühlung ΔT steigt die Triebkraft für die Phasenumwandlung so lange an, bis die für Umwandlung aufzubringende Keimbildungsenergie sowie die elastische Verzerrungsenergie kompensiert sind und die Phasenumwandlung bei der sog. Martensitstart-Temperatur M_S ($S = \text{Start}$) einsetzt [Ots98]. Mit fortschreitender Abkühlung nimmt der Volumenanteil des Martensits im Gefüge zu, bis bei der sog. Martensitend-Temperatur M_F ($F = \text{Finish}$) die Umwandlung vollständig abgeschlossen ist [Due90, Muh97]. Die beim Aufheizen über T_0 stattfindende Rückumwandlung in den Austenit folgt ähnlichen thermodynamischen Gesetzmäßigkeiten wie die Martensitbildung. Sie beginnt bei der Austenitstart-Temperatur A_S ($> T_0$) und ist bei der Austenitend-Temperatur A_F vollständig abgeschlossen. Der jeweilige Temperaturbereich der beiden Phasenumwandlungen sowie die Temperaturhysterese zwischen den beiden Phasenumwandlungen werden durch innere Reibungen verursacht, die entstehen, wenn die Umwandlungsfront durch das Kristallgitter läuft. Für die inneren Reibungen sind in erster Linie Defekte des Kristallgitters verantwortlich, die entweder bereits bei der Werkstoffsynthese eingebracht werden oder bei der Phasenumwandlung induziert werden. Die martensitische Umwandlung der intermetallischen NiTi-Phase wird im Wesentlichen durch 3 Defektarten beeinflusst:

- Überstöchiometrie des Ni-Gehalts in der NiTi-Phase
- Ausscheidung von Sekundärphasen wie Ni_4Ti_3 , Ni_3Ti_2 , Ni_3Ti , Ti_2Ni
- Induzierung von Gitterdefekten (Versetzungen) aufgrund der leichten Fehlpassung von Austenit und Martensit

Überstöchiometrie des Ni-Gehalts

Das binäre Phasendiagramm Ti-Ni zeigt, dass die intermetallische NiTi-Phase in der Hochtemperaturmodifikation B2 bei Temperaturen oberhalb von 600°C eine überstöchiometrische Löslichkeit für Ni-Atome (max. 57 At.%) besitzt (**Abbildung 2.6**). Die Löslichkeit nimmt bei Temperaturen unter 1118°C stetig ab, bis ab Temperaturen unterhalb von 600°C nur noch die stöchiometrische NiTi-Phase thermodynamisch stabil ist. Trotzdem ist es möglich, durch Glühen im B2-Phasen-Stabilitäts-Gebiet (schraffierter Bereich in **Abbildung 2.6**) mit anschließendem Abschrecken eine Überstöchiometrie der Ni-Atome bis zu niedrigen Temperaturen einzufrieren. Ein derartiger Überschuss an Ni-Atomen erleichtert aus thermodynamischer Sicht die Scherung des krz-Austenitgitters bei der diffusionslosen Phasenumwandlung, wodurch die Phasenumwandlungstemperaturen zu niedrigeren Werten verschoben werden [Tan99, Kha02, Fre10]. Diese Temperaturabhängigkeit ist in **Abbildung 2.7** für die Martensitstart-Temperatur M_s und für die Martensitpeak-Temperatur M_p dargestellt. Während bei einer Unterstöchiometrie der Ni-Atome die Umwandlungstemperaturen nahezu unabhängig von der Ni-Konzentration sind, fallen die Umwandlungstemperaturen bei Ni-Gehalten $> 50,5$ At. % mit mehr als 100K / 1 At. % Ni kontinuierlich ab. Durch diese Eigenschaft können bei binären, Ni-reichen NiTi-Legierungen die Phasenumwandlungstemperaturen gezielt über den Ni-Gehalt eingestellt werden. Gleichzeitig ist jedoch durch den starken Einfluss des Ni-Gehalts auf die Umwandlungstemperatur eine genaue und reproduzierbare Werkstoffsynthese mit exakter Einstellung des Ni/Ti-Verhältnisses essentiell, um die für die spätere Anwendung angestrebten Umwandlungstemperaturen reproduzierbar einzustellen.

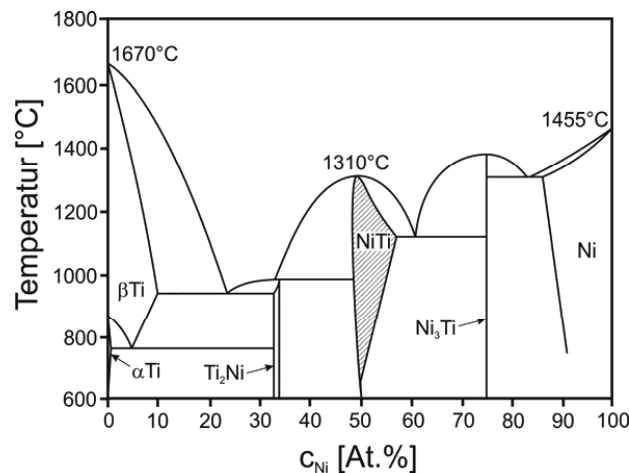


Abbildung 2.6: Phasendiagramm des Systems Ni-Ti [Mas96]. Der Bereich, in dem allein die NiTi-Phase existiert, ist schraffiert dargestellt. Die Schmelzpunkte von reinem Ti, reinem Ni und von $\text{Ni}_{50,7}\text{Ti}_{49,3}$ sind durch Pfeile hervorgehoben.

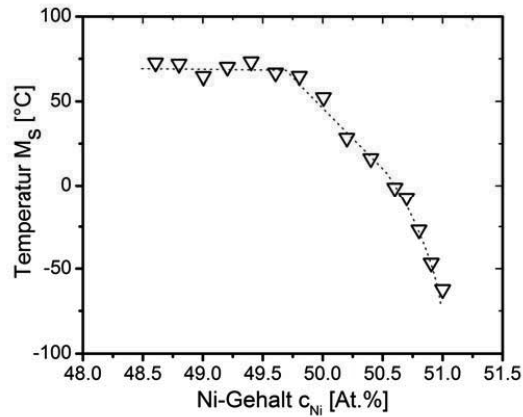


Abbildung 2.7: Abhängigkeit der Martensit-Start-Temperatur M_s vom Ni-Gehalt in binärem NiTi nach Frenzel et al. [Fre10].

Ausscheidung von Sekundärphasen

Alternativ besteht die Möglichkeit, die Phasenumwandlung durch Ausscheidung von Sekundärphasen gezielt zu beeinflussen. In einer abgeschreckten, von der Stöchiometrie abweichenden NiTi-Legierung wird das thermodynamische Gleichgewicht durch Ausscheidung von Sekundärphasen angenähert, wenn der Legierung thermische Energie in Form einer Wärmebehandlung zugeführt wird. **Abbildung 2.8a** zeigt einen Ausschnitt des binären Phasendiagramms Ni-Ti, aus dem deutlich wird, dass sich bei einem Ti-Überschuss die stabile Ausscheidungsphase $NiTi_2$ bildet. Diese ist in der technischen Anwendung unerwünscht, da sie die Legierung versprödet ohne die Phasenumwandlungstemperaturen positiv zu beeinflussen. Bei Ni-reichen NiTi-Legierungen hingegen wird die Ausscheidung von Sekundärphasen gezielt genutzt, um das Umwandlungsverhalten zu beeinflussen. Die Kinetik der Ausscheidung wird in **Abbildung 2.8b** am Beispiel einer $Ni_{52}Ti_{48}$ -Legierung gezeigt [Nis86]. In Abhängigkeit von der Auslagerungstemperatur und -zeit bilden sich die metastabilen Ni_4Ti_3 und Ni_3Ti_2 -Phasen bzw. bei langen Haltezeiten die stabile Ni_3Ti -Phase. Technische Relevanz besitzt nur die Ausscheidung der Ni_4Ti_3 -Phase, während die beiden anderen Phasen die Legierung unerwünscht verspröden. Aus diesem Grund findet die Wärmebehandlung von Ni-reichen NiTi-Legierungen in der Regel im Temperaturbereich von 400 – 600°C statt. Durch Bildung und Wachstum der Ni_4Ti_3 -Phase sinkt der Ni-Gehalt in der B2-Matrix, wodurch die Phasenumwandlungstemperaturen gemäß dem in **Abbildung 2.7** gezeigten Zusammenhang steigen.

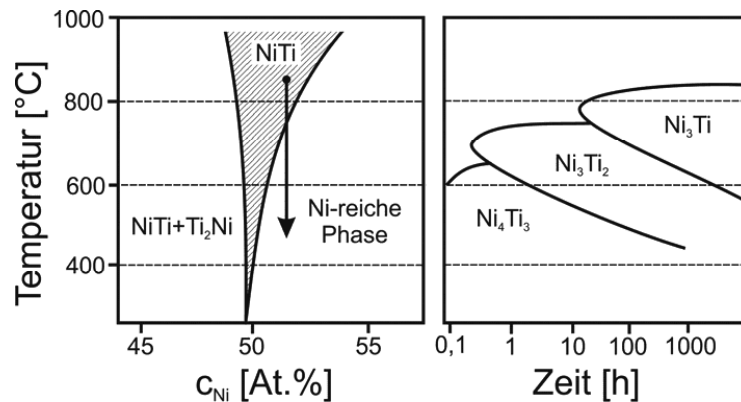


Abbildung 2.8: a.) Modifizierter Teilausschnitt aus dem binären Phasendiagramm nach Bastin und Rieck [Bas97]. b.) ZTU-Diagramm zur Entstehung metastabiler und stabiler Ni-reicher Ausscheidungen für eine $Ni_{52}Ti_{48}$ -Legierung nach Nishida [Nis86].

Neben der Änderung des Ni-Gehalts in der NiTi-Matrix beeinflusst die Ni_4Ti_3 -Phase die martensitische Phasenumwandlung auch durch die in der Umgebung der Ausscheidungen auftretenden Spannungsfelder. Die rhomboedrische Ni_4Ti_3 -Phase bildet sich in Abhängigkeit von den Auslagerungsbedingungen kohärent bis semikohärent in Richtung $[111]_{B2}$ der NiTi-Phase und erzeugt dabei Spannungsfelder, die die martensitische Umwandlung deutlich beeinflussen können [Tad86, Ots98]. Die Verzerrung in $[001]_X$ -Richtung ist mit -2,7% am größten, wodurch ein weiteres Wachstum des Ausscheidungsteilchens in diese Richtung behindert wird. In der $(001)_X$ -Ebene beträgt die Verzerrung lediglich -0,3%. Diese anisotrope Verzerrung des Austenitgitters verursacht eine Linsenform der Ni_4Ti_3 -Ausscheidungen, wie sie in **Abbildung 2.9** dargestellt ist.

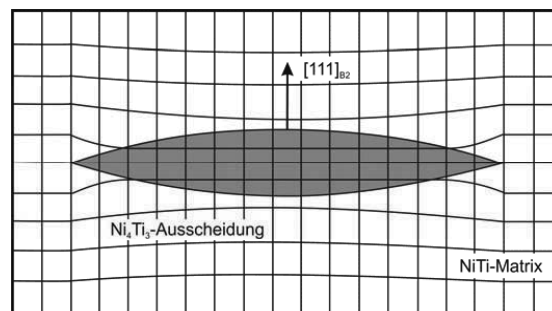


Abbildung 2.9: Verzerrung des austenitischen NiTi-Gitters durch linsenförmige Ni_4Ti_3 -Ausscheidungen.

Durch die von der Ausscheidung erzeugten Spannungsfelder werden bei der Phasenumwandlung bestimmte Orientierungen des Martensits bevorzugt gebildet. Zusätzlich kann es durch die Spannungsfelder zur Bildung der trigonalen R-Phase kommen [Ren01, Kha02, Ant03, Fan04, Ots05], die bei der martensitischen Phasenumwandlung eine Übergangsphase gemäß $B2 \rightarrow R\text{-Phase} \rightarrow B19'$ bildet. Die Übergangstemperaturen der Transformation $B2 \rightarrow R\text{-Phase}$ sind im Gegensatz zur direkten Umwandlung $B2 \rightarrow B19'$ nur geringfügig vom Ni-Gehalt in der NiTi-Matrix abhängig und die Hysteresebreite ist sehr gering [Due90]. Neben

der Bildung der R-Phase erniedrigt die Ausscheidung von Ni_4Ti_3 -Teilchen die für die Phasenumwandlung aufzubringende Keimbildungsenergie, da die Teilchen selbst als Keimbildner für die Martensitbildung wirken. Zusätzlich bewirkt die Bildung der Ni_4Ti_3 -Phase zu einer Ausscheidungshärtung des Werkstoffs, was zu einer Erhöhung der Festigkeit bei gleichzeitiger Erniedrigung der Bruchdehnung führt.

Beschreibung der wichtigsten Formgedächtniseffekte

Der eigentliche Formgedächtniseffekt beruht auf der reversiblen Verformung der Tieftemperaturphase Martensit durch ein kollektives Umklappen von Atombindungen (**Abbildung 2.10**). Die Verformung findet bei Spannungen statt, die unter der Dehngrenze des Werkstoffs liegen. Für NiTi-Legierungen sind die maximalen Beträge der reversiblen Verformung von der Orientierung innerhalb des Martensitgitters abhängig. In $[233]_{\text{B}_2}$ -Richtung beträgt die maximale Verformung 10,7 %, in $[111]_{\text{B}_2}$ -Richtung 9,8 %, in $[011]_{\text{B}_2}$ -Richtung 8,4 % sowie in $[001]_{\text{B}_2}$ -Richtung 2,7 %. In einer isotropen, polykristallinen NiTi-Legierung ergibt sich im Mittel eine Verformung von 8,4 % [Miy99]. Im Wesentlichen läuft bei der reversiblen Verformung der gleiche Mechanismus wie bei der Zwillingsbildung des Martensits ab, in diesem Fall erfolgt jedoch eine kollektive Scherung aller Atombindungen in Richtung der von außen angelegten Spannung, wobei die Kohärenz des Gitters erhalten bleibt. Dieser Effekt führt zu einer Verschiebung der Zwillingsgrenzen und wird deshalb auch als Entzwilligung bezeichnet. Der eigentliche Formgedächtniseffekt tritt auf, wenn die Scherung des Martensitgitters durch eine Phasenumwandlung in den Austenit rückgängig gemacht wird. Hierbei können unterschiedliche Mechanismen genutzt werden, die im Folgenden beschrieben werden.

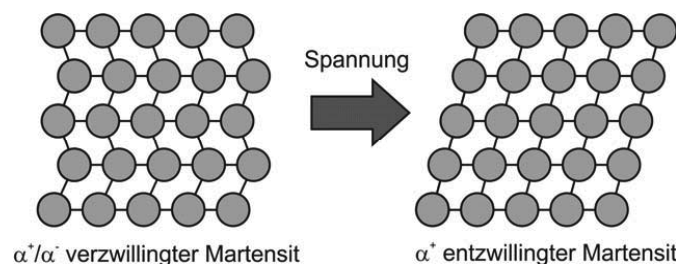


Abbildung 2.10: Reversible und versetzungsfreie Verformung des Martensits durch kollektives Umklappen von Atombindungen in Richtung der von außen angelegten Spannung als Grundlage der Pseudoelastizität.

Je nachdem, ob die zu Beginn jedes Formgedächtniseffekts notwendige martensitische Phasenumwandlung durch ein Absenken der Temperatur oder durch eine äußere Spannung induziert wurde, wird zwischen dem Ein-Wege- und Zwei-Wege-Effekt sowie der Pseudoelastizität unterschieden. Da der durch eine spezielle thermomechanische Behandlung erreichbare Zwei-Wege-Effekt für biomedizinische Anwendungen eine untergeordnete Rolle spielt, wird auf eine nähere Erläuterung an dieser Stelle verzichtet.

Ein-Wege-Effekt: **Abbildung 2.11** zeigt die charakteristischen Eigenschaften des Ein-Wege-Effekts. Um den Ein-Wege-Effekt nutzen zu können, muss die NiTi-Legierung zuerst unter die Martensitend-Temperatur M_F abgekühlt werden, so dass der Werkstoff vollständig martensitisch umwandelt. In diesem Zustand liegt der Martensit in der verzwilligten Form α^+/α^- vor, wodurch die aus der Gitterfehlpassung resultierenden Spannungen minimiert werden. Makroskopisch führt die Phasenumwandlung zu einer vernachlässigbaren Volumenänderung. Wird der Werkstoff nun durch eine externe Spannung belastet, kommt es zuerst zu einer kon-

ventionellen elastischen Verformung des Martensits. Bei Überschreiten einer kritischen Spannung R_T , die je nach Gefüge und Ausrichtung der Kristallite zur Spannungseinleitung im Bereich von 70 – 200 MPa liegt (**Tabelle 12**), setzt die Bildung des entzwilligten Martensits (α^+) ein. Die fortschreitende Entzwilligung der Martensitkristallite erfolgt bei nahezu konstanter mechanischer Spannung, bis die maximal mögliche Formänderung erreicht ist. Diese ermöglicht bei einem polykristallinen NiTi-Werkstoff wie oben genannt eine makroskopische Verformung von etwa 8,4 % [Kat94]. Der Werkstoff behält diese pseudoplastische Formänderung solange bei, bis er über die Austenitstart-Temperatur A_S erhitzt wird. Ab der Temperatur A_S beginnt die direkte Rückumwandlung des entzwilligten Martensits in die Hochtemperaturphase Austenit, wobei makroskopisch die ursprüngliche Gestalt wiederhergestellt wird. Die Rückverformung in die Ursprungsgestalt ist bei Erwärmung über A_F vollständig abgeschlossen. Meist verbleibt bereits beim ersten Zyklus ein geringer plastischer Verformungsanteil $\epsilon_{\text{irrev.}}$, der aus der Bildung von Versetzungen aufgrund der leichten Gitterfehlpassung zwischen Austenit und Martensit resultiert. Besonders bei hohen pseudo-plastischen Verformungen nimmt der Anteil $\epsilon_{\text{irrev.}}$ mit der Zahl der Wiederholungen zu, woraus eine funktionelle Ermüdung des Formgedächtniseffekts resultiert. Da aber die meisten Anwendungen des Ein-Wege-Effekts auf einem einzigen Zyklus basieren, kann der Anteil $\epsilon_{\text{irrev.}}$ meist vernachlässigt werden.

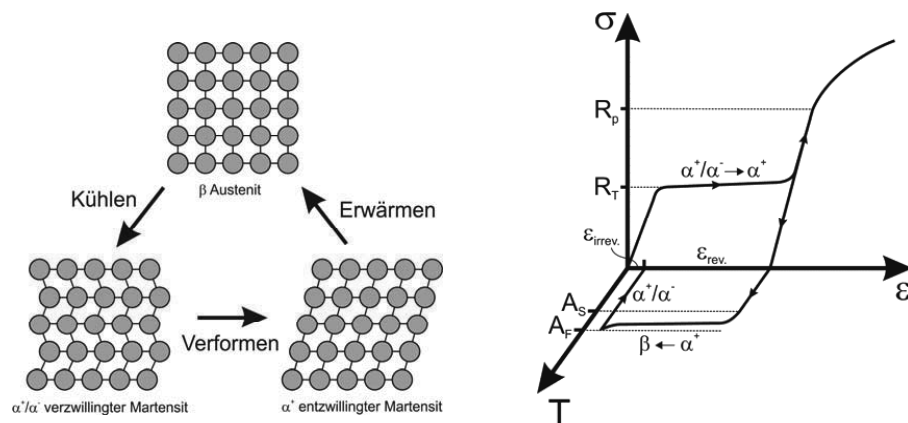


Abbildung 2.11: Schematische Darstellung des Ein-Wege-Effekts (1WE).

Wird der Werkstoff über das Ende des pseudo-plastischen Plateaus hinaus weiter verformt, folgt im Bereich $R_T < \sigma < R_p$ erneut ein annähernd linearelastisches Werkstoffverhalten, wobei der nun entzwilligte Martensit weiter elastisch verformt wird. Bei einer weiteren Erhöhung der Belastung über diesen elastischen Bereich hinaus wird die Dehngrenze R_p des entzwilligten Martensits überschritten, ab der eine konventionelle plastische Verformung über Versetzungsbildung und -bewegung einsetzt. Die Folge ist eine irreversible plastische Verformung des Werkstoffs, die auch nach der Rückumwandlung des Martensits in Austenit erhalten bleibt.

Pseudoelastizität: Die martensitische Phasenumwandlung kann nicht nur durch Abkühlen der NiTi-Legierung unter die Martensitend-Temperatur M_F , sondern in einem bestimmten Temperaturbereich (A_F bis M_D) auch durch das Anlegen einer mechanischen Spannung induziert werden. In diesem Fall entsteht aus dem Austenit ein spannungsinduzierter Martensit, der direkt in Richtung der angelegten Spannung entzwilligt ist. Dieser bildet sich beim Entlasten

wieder vollständig zurück, so dass makroskopisch die ursprüngliche Ausgangsgestalt wiederhergestellt wird. Die reversible, pseudoelastische Verformung setzt nach einer konventionellen elastischen Verformung bei Überschreiten einer kritischen Spannung R_T ein, die je nach Gefüge, Ausscheidungszustand und Gitterorientierung im Bereich von 200 – 650 MPa liegt. Das Fortschreiten der spannungsinduzierten Martensitumwandlung erfolgt bei nahezu konstanter Spannung bis wiederum die maximale Formänderung (in polykristallinen NiTi-Werkstoffen maximal ca. 8,4 %) erreicht ist. **Abbildung 2.12** fasst die charakteristischen Eigenschaften der Pseudoelastizität zusammen. Der pseudoelastische Effekt bedarf keiner Temperaturänderung, jedoch muss das Material in seiner austenitischen Phase ($T > A_F$) vorliegen. Oberhalb der Temperatur M_D ist die plastische Deformation des Austenits durch Versetzungsbildung und -bewegung energetisch günstiger als die spannungsinduzierte Martensitbildung, so dass es direkt zu plastischen irreversiblen plastischen Verformungen kommt.

In binären Legierungen begünstigt die Ausscheidung der Ni_4Ti_3 -Phase die Pseudoelastizität [Sab82, Miy82, Miy86, Miy86b], da die Ni_4Ti_3 -Ausscheidungen als Keimbildner für die Martensitumwandlung dienen und die durch die Gitterfehlpassung hervorgerufene Versetzungsbildung und -bewegung unterdrücken. Auf diese Weise wird auch die funktionelle Ermüdung der Pseudoelastizität, deren praktische Anwendung häufig mit hohen Zyklenzahlen gekoppelt ist, verlangsamt [Hec03, Wag04].

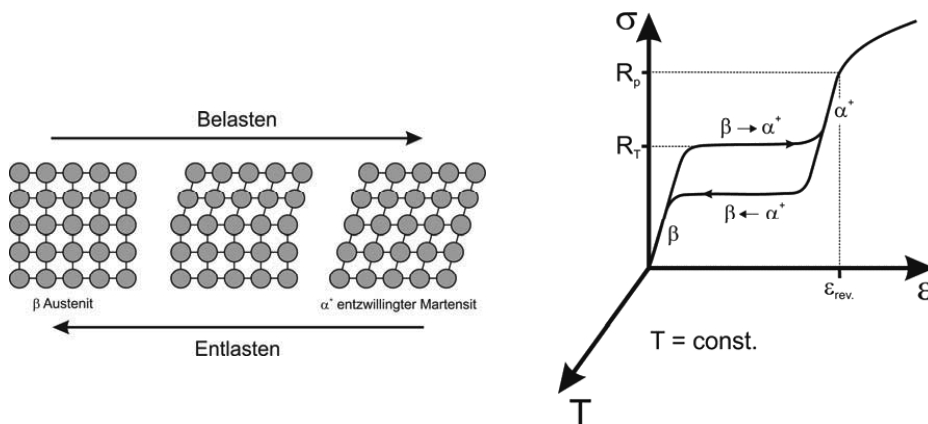


Abbildung 2.12: Schematische Darstellung der Pseudoelastizität (PE).

Ausgewählte Anwendungen metallischer Implantatwerkstoffe

Metallische Implantate finden bevorzugt im Gelenkersatz Anwendung (z.B. Hüfte, Knie, Schulter), da nur diese Werkstoffklasse die geforderten hohen statischen und dynamischen Belastungen in einem vergleichsweise aggressiven Medium erträgt und so die geforderten Standzeiten zuverlässig erfüllt [Win02]. Zur Verbesserung der Gleiteigenschaften der Gelenke werden die Metalle in der Regel mit anderen Werkstoffen kombiniert. Für die Gleitflächen des Implantats haben sich keramische Werkstoffe (Al_2O_3 und teilstabilisiertes ZrO_2) sowie hochmolekulare Kunststoffe (z.B. High Density Polyethylen HDPE) etabliert. Gelenkimplantate sind in der Regel modular aufgebaut. Individuell an den Patienten angepasste Implantate werden zwar vereinzelt hergestellt und implantiert. Ihre Herstellung ist aber sehr teuer und aufwändig zu organisieren, so dass ein Baukastensystem den besten Kompromiss darstellt. Je nach Indikation, Lebenserwartung des Patienten, Situation im Operationssaal und auch unter

Berücksichtigung der Kosten kann der Orthopäde so vor oder auch noch während der Operation die am besten den Patienten angepasste Implantatgeometrie wählen.

Zur Fixierung der Gelenkimplantate im Restknochen stehen dem Orthopäden zwei Möglichkeiten offen. Auf der einen Seite können Implantate durch einen Kunststoff (in der Regel ein modifiziertes Polymethamethylacrylat PMMA) in den Knochen einzementiert werden. Der Knochenzement wird während der Operation angemischt und in das vorgebohrte Implantatlager eingespritzt. Bei der Bohrung wird der kortikale Knochen möglichst vollständig erhalten, um eine ausreichende Stabilität des Implantats zu gewährleisten. Nach der Positionierung des Implantats in der Bohrung härtet der Zement innerhalb kurzer Zeit aus und gewährt so eine rasche Fixierung des Implantats, die eine unmittelbare Belastung des Implantats nach der Operation ermöglicht und so die Rehabilitationszeit des Patienten verkürzt. Um die Stabilität der Verbindung zu gewährleisten, ist bei der Operation darauf zu achten, dass keine Gewebe- und Blutreste in den Zement gelangen, dass der Zement porenfrei aushärtet und dass der Zement zwischen Implantat und kortikalem Knochen eine möglichst gleichmäßige Dicke aufweist. Trotzdem sind zementierte Implantate gegenüber den nicht zementierten Implantaten einem höheren Risiko gegenüber der Lockerung bei dynamischer Langzeitbelastung ausgesetzt.

Alternativ werden zunehmend zementfreie Implantate eingesetzt, die durch eine sog. Press-fit Verbindung im Restknochen verankert werden. Hierbei wird ebenfalls der Markraum des Knochens so vorbereitet, dass der kortikale Knochen möglichst nicht geschädigt wird. Die eingebrachte Bohrung weist einen geringeren Querschnitt auf als das Implantat, so dass der umgebende Knochen nach der Positionierung des Implantats, die in der Regel durch Einschlagen erfolgt, einen gleichmäßigen Druck auf das Implantat ausübt und so das Implantat fixiert. Bei geeigneter Ausführung erfährt der Knochen einen permanenten Spannungsanreiz im Bewegungsablauf, der ein Anwachsen des Knochens an die Implantatoberfläche induziert und so die Langzeitstabilität sicherstellt. Da das Anwachsen des Knochens mehrere Wochen dauert, muss der Patient eine längere Rehabilitationszeit in Kauf nehmen. Um das Anwachsen des Knochens zu stimulieren, werden die Implantatoberflächen häufig mit Hydroxylapatit HA beschichtet, das eine ähnliche chemische Zusammensetzung wie der Knochen aufweist. Zur verbesserten Ausbildung einer stabilen Grenzfläche Implantat-Knochen werden die Implantatoberflächen in der Regel zusätzlich aufgeraut oder mit einer porösen Beschichtung versehen. Eine detaillierte Diskussion der gezielten Strukturierung der Implantatoberfläche findet sich im folgenden **Kapitel 2.4**. Der Vorteil der guten Verankerung kann sich jedoch in einen Nachteil verwandeln, wenn das Implantat z.B. durch erhöhten Verschleiß des Gelenklagers oder Infektion des umgebenden Gewebes ausgetauscht werden muss. Aus diesem Grund muss der Orthopäde besonders beim primären Ersatz eines Gelenks und bei Patienten mit hoher Lebenserwartung abwägen, ob aus seiner Sicht die zementierte oder die nicht zementierte Lösung zu bevorzugen ist.

Eine besondere Form von metallischen Gelenkimplantaten stellen sog. PLIF-Implantate (Posterior lumbar interbody fusion PLIF) dar, die bei einem vollständigen Ersatz der Bandscheibe als Abstandhalter zwischen benachbarten Wirbelkörpern eingesetzt werden [Win02]. Hierbei wird nicht der Erhalt der Beweglichkeit dieser Wirbelkörper, sondern eine stabile Versteifung des Wirbelsäulensegments angestrebt. Um diese zuverlässig zu erreichen, erfolgt zusätzlich eine Verschraubung mit geeignet geformten Schrauben und Platten. Eine ebenfalls weit verbreitete Anwendung metallischer Implantate stellt die Osteosynthese dar. Hierbei handelt es sich um ein ebenfalls modulares System aus Schrauben und Platten, die zur direkten Fixierung von Knochenfrakturen eingesetzt werden. Diese Implantate verbleiben in der Regel nur bis zur Heilung der Knochenfraktur im Patienten und werden im Anschluss wieder opera-

tiv entfernt. Da es sich um Kurzzeimentalate handelt, können hierfür auch Werkstoffe eingesetzt werden, die eine geringe Biokompatibilität dafür aber ggf. eine höhere mechanische Stabilität aufweisen. Bei dieser Form von Implantaten ist eine gute Anbindung des Knochens an die Implantatoberfläche eher unerwünscht, so dass auf eine Strukturierung der Oberfläche verzichtet wird. Ein weltweiter Wachstumsmarkt sind metallische Zahnimplantate, die vermehrt als Alternative zu Kronen und Brückenkonstruktionen eingesetzt werden. Bei einem Zahnimplantat handelt es sich um eine künstliche Wurzel, auf der der künstliche Zahn fixiert wird. Das Implantat ist in den meisten Fällen mit einem selbstschneidenden Gewinde versehen, über das die stabile Fixierung des Implantats im Kieferknochen erfolgt. Zur Verbesserung des Kontakts zum Knochen wird die Option angeboten, die Oberfläche aufzurauen. Für Zahnimplantate besteht im Vergleich zu den Knochenimplantaten ein höheres Risiko der Infektion und Korrosion durch Kontakt mit dem umgebenden Medium. Im Mundraum liegt eine für metallische Werkstoffe sehr aggressive Beanspruchung vor, die sich aus einem Kontakt mit Speichel, Nahrungsbestandteilen mit stark schwankenden pH-Werten und Temperaturen, Bakterien und Plaque sowie einer dynamischen Belastung beim Kauen zusammensetzt.

Tabelle 2.13 fasst ausgewählte Anwendungen metallischer Implantatwerkstoffe, Bemerkungen zu deren Funktion sowie die für die jeweilige Anwendung bevorzugten Implantatwerkstoffe zusammen.

Tabelle 2.13: Ausgewählte Anwendungen metallischer Implantatwerkstoffe.

Anwendung	Werkstoffe	Bemerkungen/Literatur
Gelenkimplantate für - Hüfte - Knie - Schulter Baugruppen: 1) Schaft 2) Gelenkkopf 3) Lagerschale 4) Gleitfläche	1) <u>Schaft</u> - CoCrMo - Titan, Ti-6Al-4V, Ti-6Al-7Nb 2) <u>Gelenkkopf</u> - CoCrMo - Al ₂ O ₃ , stab. ZrO ₂ 3) <u>Lagerschale</u> - CoCrMo, - Titan, Ti-6Al-4V, Ti-6Al-7Nb 4) <u>Gleitfläche</u> - Kunststoff HDPE - Al ₂ O ₃	Titanwerkstoffe bieten den Vorteil eines deutlich reduzierten Risikos der Spannungsabschirmung (sog. Stress-shielding). Titanwerkstoffe zeichnen sich zusätzlich durch ihre Röntgen-transparenz aus. CoCrMo besitzt bessere mechanische Eigenschaften und eine deutlich bessere Verschleißbeständigkeit als Titanwerkstoffe und ist so eine Option für den Gelenkkopf. [Win02, Pet11]
Wirbelsäulenimplantat für Bandscheibenersatz	Titan NiTi Kunststoff PEEK	[Win02] [Jar02, Ass03, Aye07] [Syn07]
Osteosynthese-Implantate zur Stabilisierung von Frakturen Baugruppen: 1) Schrauben 2) Platten	1) <u>Schrauben</u> - 316L-Stahl - Titan, Ti-6Al-4V, Ti-6Al-7Nb 2) <u>Platten</u> - 316L-Stahl - Titan, Ti-6Al-4V, Ti-6Al-7Nb	316L-Stahl ist kostengünstiger und hat bessere mechanische Eigenschaften, aufgrund des höheren E-Moduls ist aber das Risiko der Spannungsabschirmung größer.
Zahnimplantate als Wurzel für künstliche Zähne	Titan, grade 4, kaltverfestigt Ti-6Al-4V, Ti-6Al-7Nb	[Asa85, Nii03, Mol06]

Die in **Tabelle 2.13** gezeigte Zusammenstellung beschränkt sich auf Anwendungen, die für die im Folgenden vorgestellten eigenen Arbeiten von Interesse sind. Auf eine Darstellung weiterer biomedizinischer Anwendungen wie z.B. gefäßerweiternde Stents aus NiTi [Yah00] wird verzichtet, da diese keine Relevanz für die pulvermetallurgische Herstellung haben.

2.4 Herstellungsmethoden von porösen Implantatwerkstoffen

Raue bzw. poröse Implantate zeigen gegenüber konventionellen Implantatkonzepten Vorteile hinsichtlich ihrer Oberflächen- und Struktur-Kompatibilität. Eine raue bzw. poröse Oberfläche bringt Vorteile hinsichtlich der Adhäsion von Zellen, dem ersten Schritt der Ausbildung neuen Knochengewebes. Liegen ausreichend große, interkonnektierende Poren vor, besteht zusätzlich die Möglichkeit des Einwachsens von Knochengewebe, wodurch die strukturelle und funktionelle Bindung des Implantats im Skelett im Vergleich zu zementierten bzw. durch Presssitz verankerten Implantaten deutlich verbessert wird [The04].

In den letzten Jahrzehnten wurde eine Reihe von Verfahren entwickelt, um Implantate mit definierter Rauigkeit oder funktioneller Porosität herzustellen. Letztere kann als poröse Oberflächenbeschichtung sowie als durchgehende Porosität ausgeführt sein. Eine durchgehende Porosität bietet den Vorteil der besseren Anpassung des E-Moduls an die umgebende Knochensubstanz, wodurch das Risiko der Spannungsabschirmung (Stress-shielding) auf ein Minimum reduziert wird. Häufig ist aber in diesem Fall die verbleibende Festigkeit für das jeweils vorliegende Belastungsprofil nicht ausreichend, so dass eine poröse Beschichtung bzw. eine geeignete Verbindung poröser und dichter Strukturen den einzig zulässigen Kompromiss darstellt. Im Folgenden werden die wesentlichen Methoden zur Herstellung poröser metallischer Implantate beschrieben. Aufgrund der hohen Schmelzpunkte der gängigen Implantatwerkstoffe basieren die meisten Herstellungsrouten auf pulvermetallurgischen Methoden. Eine gute Übersicht der wichtigsten Herstellungsrouten findet sich zusätzlich in der Literatur [Dun04, Rya06, Ban08, Wen10].

Strukturierung der Oberfläche

Bei konventionellen Implantaten wird die Oberflächenrauigkeit häufig gezielt durch Strahlen mit Hartstoffen (z.B. Korund) erhöht [Bro00, Win01]. Übliche Rauigkeiten liegen in der Größenordnung von 4 – 15 μm . Höhere Rauigkeiten werden aufgrund der deutlichen Verringerung der Dauerfestigkeit vermieden. Beim Sandstrahlen besteht das Risiko, dass Strahlgut auf der Oberfläche haften bleibt und so die Biokompatibilität beeinträchtigt. Aus diesem Grund bieten sich das chemische oder elektrochemische Ätzen der Oberfläche als alternative Verfahren an, die inzwischen ebenfalls weit verbreitet sind. Gegenüber polierten Implantatoberflächen bietet die Rauigkeit den Vorteil einer besseren Primärstabilisierung des Implantats nach der Operation. Dies ist vor allem für Implantate von Vorteil, die durch eine Press-fit-Verbindung im Knochen verankert werden.

Plasmaspritzen

Als alternatives Verfahren hat sich in den letzten Jahren zunehmend das Plasmaspritzen etabliert, mit dem sich weitgehend porenfreie Beschichtungen mit erhöhten Oberflächenrauigkeiten im Bereich von 10 – 20 μm herstellen lassen [Win01]. Bei geeigneter Parameterwahl besteht auch die Möglichkeit, Poren in die Beschichtung einzubringen [Hah70, Sal98, Yan00]. Letztere sind in der Regel aufgrund geringer Porengrößen im Bereich von 20 – 200 μm und Porositäten im Bereich von 15 – 40 % nur bedingt für das Einwachsen von Knochen geeignet, sie verbessern aber die Verankerung des Knochens an der Implantatoberfläche. Die Schichtdicken plasmagespritzter Oberflächenschichten variieren für die Implantatanwendung zwischen 200 und 500 μm . Der Plasmaspritz-Prozess wird in der Regel unter Schutzgas durchgeführt, so dass sich Schichten mit tolerierbaren Sauerstoffverunreinigungen ergeben. Zur Ver-

besserung der Haftfestigkeit wird die Implantatoberfläche vor der Beschichtung in der Regel durch Sandstrahlen aufgeraut. Der Plasmaspritz-Prozess ändert in der Regel die Mikrostruktur des Grundwerkstoffs nur geringfügig. Trotzdem kommt es aufgrund der Kerbwirkung der rauen Oberfläche zu einer Reduzierung der Dauerfestigkeit von 20 – 60 % [Win01].

Sinterung von losen Pulvern

Die Sinterung von losen Pulvern war der erste pulvermetallurgische Ansatz zur Herstellung poröser Implantatoberflächen bzw. freitragender, poröser Implantate. Die Pulver werden in der Regel unter Zuhilfenahme von Bindern auf die dichte Trägerstruktur aufgespresst. Es folgt eine Sinterung im Vakuum bzw. unter Schutzgas. Das Verfahren wird seit Anfang der 1980er Jahre sowohl für Titanlegierungen [Cle81, Yue84, Asa85, Coe88, Koh90, Oh03, Ami03] als auch CoCr-Legierungen [Cam73, Bob80, Bob80a, Coe85, Owe94] eingesetzt. Die resultierende Porengröße wird in erster Linie durch die verwendete Partikelgröße sowie die Sinterparameter bestimmt. Durch Anwendung unterschiedlicher Pulverfraktionen kann eine stufenweise Gradierung der Porengröße erreicht werden [Thi01]. Die Porosität gesinterter Pulverschüttungen liegt in der Größenordnung von 25 – 40 %, bei geeigneter Prozessführung sind bis zu 50 % möglich. Bei dynamischer Belastung besteht ein großes Risiko, dass sich an den Sinterhalsen infolge der Kerbwirkung Risse bilden [Cir02]. Lösen sich infolge der Rissbildung einzelne Partikel aus dem porösen Verbund, kann dies zu unerwünschten Reaktionen des umgebenden Gewebes (Entzündungen oder Nekrosen) führen. Weiterhin erfordert die Sinterung grober Pulverpartikel in der Regel hohe Sintertemperaturen. Diese führen im Falle poröser Beschichtungen in der Regel zu einer Änderung des Gefüges des Trägermaterials (Grobkornglühung), wodurch ein deutlicher Festigkeitsverlust in Kauf genommen werden muss [Yue84, Koh90]. An der Universität Leuven wird ein Verfahren entwickelt, bei dem TiH_2 -Pulver über einen feldunterstützten Suspensionsbeschichtungsprozess auf der Implantatoberfläche von Ti-6Al-4V-Implantaten abgeschieden werden [Brae11]. Nach der Beschichtung wurde die TiH_2 -Beschichtung bei einer vergleichsweise niedrigen Temperatur von 850°C gesintert, wodurch die Bildung des spröden Widmannstätten-Gefüges vermieden wurde. Dieses tritt beim Abkühlen auf, wenn die Sintertemperatur oberhalb der α/β -Umwandlungstemperatur der Ti-6Al-4V-Legierung gewählt wurde. Die α/β -Umwandlungstemperatur der Ti-6Al-4V-Legierung liegt bei 995°C.

Eine erst vor kurzem etablierte, neue Methode, Pulverschüttungen offenporös zu versintern, ist das feldunterstützte Sintern (Field Assisted Sintering FAST, Spark Plasma Sintering SPS). Hierbei wird eine Pulverschüttung in einem direkt beheizten Werkzeug mit Druck beaufschlagt und gleichzeitig von einem gepulsten Gleichstrom durchflossen. Dieser führt an den Kontaktpunkten der Pulverteilchen aufgrund des höheren Übergangswiderstands zu einer lokalen Überhitzung, wodurch die für die Sinterhalsbildung notwendigen Diffusionsprozesse deutlich beschleunigt bei vergleichsweise moderaten Sintertemperaturen ablaufen. Auch das feldunterstützte Sintern eignet sich bevorzugt zur Herstellung von porösen Halbzeugen, eine endkonturnahe Fertigung ist nur bedingt möglich. Asaoka et al. beschreiben die Herstellung von CP-Ti und Ti-6Al-4V-Formkörpern mit einer Porosität von ca. 30 % durch das SPS-Verfahren [Asa03]. Die Verdichtung erfolgte bei Temperaturen im Bereich von 560 – 700°C und war nach 20 min abgeschlossen. Eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften wurde durch eine anschließende konventionelle Wärmebehandlung im Vakuum bei 1000°C erreicht. Zhao et al. übertragen das SPS-Verfahren auch auf vorlegierte NiTi-Pulver mit vergleichsweise groben Partikelgrößen von 150 μm . Eine Sinterhalsbildung wird bereits nach 5 min. Haltezeit bei Temperaturen im Bereich von 750 – 800°C und Drücken im Bereich von 5 – 25 MPa nachgewiesen [Zha05, Zha05a].

Sinterung von Fasern, Drähten, Gestricken und Geweben

Ein etablierter Prozess zur Erzeugung offenporöser Implantatoberflächen mit Porositäten deutlich oberhalb von 50% ist das Ansintern von Netzen oder Drahtgestricken auf der Implantatoberfläche [Gal71, Gal73, Mur81, Wei86, Fuj04]. Ähnlich wie bei den losen Pulvern ist die Bildung von Sinterhälsen an den Knotenpunkten sowie an den Berührungspunkten zum Substrat für die Stabilität wesentlich. Eine Herausforderung hierbei ist vor allem die gleichmäßige Anbindung an den in der Regel dichten Trägerkörper. Ursache hierfür ist die Schwierigkeit, Netze oder Gestricke gleichmäßig auf die in der Regel gekrümmten Implantatoberflächen anzudrücken und dabei eine Rückfederung (sog. Spring-back) zu vermeiden [Mar93]. Die Folge ist eine begrenzte Ermüdungsfestigkeit der Sinterverbindung zum Grundwerkstoff. Der Vorteil der gesinterten Drahtstrukturen ist die homogene Porenverteilung, die durch den Drahtdurchmesser und das Webmuster vorgegeben ist und die in der Regel gut für das Einwachsen von Knochengewebe geeignet ist [Duc86]. Weiterhin vermeiden gesinterte Drahtstrukturen die Freisetzung loser Partikel, die zu unerwünschten Gewebereaktionen führen können.

Platzhaltermethode

Um bei pulvermetallurgischer Herstellung Porositäten im Bereich von 60 - 80 % einzustellen, ist der Einsatz von Platzhalterwerkstoffen ein aussichtsreiches Verfahren. Über die Grundzüge der Platzhaltermethode für nicht-biomedizinische Anwendungen wurde bereits Ende der 1950er Jahre berichtet [Agt57]. Als potentielle Anwendungsgebiete wurden metallische Filter mit niedrigem Strömungswiderstand sowie poröse Elektroden für Batterien und Brennstoffzellen vorgeschlagen. Die der Platzhaltermethode zugrundeliegende Idee ist die Zugabe eines geeigneten Platzhalterwerkstoffs zum Metallpulver, der vor oder während des Sinterns möglichst rückstandsfrei aus dem Bauteil wird kann und eine definierte Porenstruktur hinterlässt. Während die durch den Platzhalter erzeugten Poren bei der Sinterung nahezu unverändert bleiben, können bei einem hohen Versinterungsgrad der Metallpulver innerhalb den Sinterstegen gute mechanische Eigenschaften trotz hoher Gesamtporositäten erreicht werden. Die Formgebung der Pulver-Platzhalter-Mischung erfolgt in der Regel durch konventionelles Pressen (axial, isostatisch). Die Platzhaltermethode wurde in den 1970er Jahren von Wissenschaftlern der ehemaligen Sowjetunion aufgegriffen und weiterentwickelt. Es wurden die auch heute noch bevorzugt eingesetzten Platzhalterwerkstoffe Ammoniumhydrogenkarbonat und Harnstoff (Urea) etabliert und Teilaspekte der Verfahrenstechnik im Detail untersucht. Skorokhod et al. beschreiben den Einfluss des Platzhalters auf das Sinter- und Schrumpfungsverhalten von porösen Ni-Formkörpern [Sko74]. Kostornov et al. befassen sich mit dem Verdichtungsverhalten von Pulver-Platzhalter-Mischungen [Kos83]. Als Ausgangswerkstoffe der Studie dienten Stahl- und Mo-Pulver. Der Fokus der früheren Studien lag in erster Linie auf einem tiefergehenden Studium der einzelnen Verfahrensschritte. Im gleichen Zeitraum wird auch erstmals von Nilles et al. die Nutzung der Platzhaltermethode für die Herstellung poröser Ti- und Stahl-Implantate berichtet [Nil73], an denen unter anderem der Einfluss der Porengröße auf die Einwachstiefe des Knochens und die mechanische Stabilität der Implantat-Knochen-Verbindung untersucht wurde. Dieser Ansatz wurde Anfang 2000 von mehreren Forschergruppen wieder aufgegriffen. In der entsprechenden Literatur wurden erstmals werkstofftechnische Details beschrieben, die beachtet werden müssen, wenn die klassische Platzhaltermethode (Formgebung durch Pressen) für die Herstellung von hochporösen Implantatwerkstoffen angewendet wird [Bra00, Wen01, Wen02]. Es zeigte sich, dass sich die obenge-

nannten Platzhalterwerkstoffe Ammoniumhydrogenkarbonat und Harnstoff (Urea) bevorzugt auch für Titanpulver eignen, die aufgrund ihrer hohen Affinität zu Sauerstoff und Kohlenstoff schon von Hause aus eine sorgfältige pulvermetallurgische Verfahrenstechnik erfordern. Der Vorteil der beiden Platzhalterwerkstoffe gegenüber anderen etablierten Platzhaltern wie z.B. PMMA [Rau02, Nis05] ist die nahezu rückstandsfreie Entfernung bei Temperaturen unterhalb 200°C durch Zersetzung (Ammoniumhydrogenkarbonat) bzw. Sublimation oder Lösung im Wasserbad (Harnstoff). Auch wenn das Potential der Platzhaltermethode zur Herstellung von porösen Titan-Implantaten erkannt wurde, wurden in den grundlegenden Arbeiten noch keine Lösungsansätze zur endkonturnahen Formgebung der Bauteile unter Beibehaltung der offenen Porosität formuliert.

Ein ähnlicher Ansatz ist die Herstellung von porösen Formkörpern durch Gießen hochviskoser Suspensionen, in denen ebenfalls ein geeigneter Platzhalter enthalten ist. Die Suspension wird in vorgefräste Vertiefungen von Gelenkimplantaten eingegossen und getrocknet. Im Anschluss wird das gesamte Implantat gesintert, wobei sich der Platzhalter beim Sintern zersetzt und eine offene Porosität hinterlässt. Bloebaum et al. beschreiben den klinischen Einsatz einer derartigen Struktur in einem Knieimplantat [Blo98]. Die in dieser Arbeit realisierten porösen Beschichtungen hatten eine Porengröße von 500 µm und eine Porosität von 55 %.

Eine weitere Variante ist die Verdichtung gekapselter Pulver-Platzhaltermischungen durch Heißisostatisches Pressen HIP. Bansiddhi et al. wenden diese Methode an, um hochporöses NiTi aus vorlegierten NiTi-Pulvern herzustellen [Ban07, Ban08a]. Als Platzhalter wurden NaCl-Partikel verwendet, die während des HIP-Prozesses im schmelzflüssigen Zustand vorlagen und beim Abkühlen wieder erstarrten. Nach dem Entfernen des Kapselmaterials wurde der Platzhalter in einem Wasserbad herausgelöst. Die Formkörper hatten offene Porositäten im Bereich von 32 – 36 % sowie Porengrößen im Bereich von 70 – 400 µm. Es wurden reversible, pseudoelastische Verformungen bis 4 % nachgewiesen. Eine Umsetzung der Methode zur Herstellung realer Implantate ist nicht bekannt.

Replica-Methoden (Suspensionsbeschichtung, CVD)

Polymerschäume besitzen in der Regel Mikrostrukturen, die der Struktur des spongiösen Knochens stark ähneln. Um die Mikrostruktur von solchen Schäumen metallisch abzubilden, haben sich zwei Methoden bewährt. Li et al. beschreiben die Abbildung eines Polyurethan-Schaums durch eine einfache bzw. mehrfache Beschichtung mit einer wässrigen Suspension aus Ti-6Al-4V-Pulvern [Li02, Li03a]. Im Anschluss an die Beschichtung und Trocknung wird der PU-Schaum ausgebrannt und das verbleibende Pulvernetzwerk gesintert. Die maximal erreichte Porosität lag bei ca. 88 %. Neben der durch die Schaumstruktur definierten Makroporosität verbleiben in den Sinterstegen Mikroporen, die aus einer unvollständigen Versinterung der Pulverpartikel resultieren sowie längliche Poren, die durch das Ausbrennen des Schaums verursacht werden [Kup02]. Einen ähnlichen Ansatz verfolgen auch Quadbeck et al. [Qua07, Qua11], die die Replica-Methode zur Herstellung von Implantaten aus Ti- und Fe-Pulvern anwenden.

Eine weitere Methode zur Abbildung von Polymerschäum-Schäumen ist die chemische Gasphasenabscheidung (Chemical Vapour Deposition CVD). Ein nach dieser Methode hergestellter Werkstoff ist unter den Handelsnamen „Trabecular Metal®“ bzw. „Hedrocell®“ von der Firma Zimmer auf dem Markt eingeführt. Auch in diesem Fall dient ein PU-Schaum als Ausgangsmaterial, der in einem ersten Schritt pyrolysiert wird. Im Anschluss wird der verbleibende Kohlenstoffschaum (sog. reticulated vitreous carbon) durch mechanische Bearbeitung in

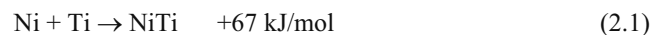
die Endkontur gebracht. Danach wird das Kohlenstoffgerüst durch einen CVD-Prozess gleichmäßig mit Tantal beschichtet. Typische Porositäten liegen im Bereich von 75 – 85 %, die Porengröße beträgt ca. 550 µm. Der Kohlenstoff verbleibt nach der Beschichtung im Gefüge, verschlechtert aber die mechanischen Eigenschaften nur unwesentlich. Studien zeigen, dass der Tantal-Schaum anderen porösen Implantatwerkstoffen hinsichtlich der Duktilität überlegen ist [Zar97, Zar01]. Auch das Einwachsen des Knochens in die poröse Struktur erfolgt ohne Einschränkung [Bob91, Bob99, Zou98].

Aufschäumen von Metallpulver-Binder-Mischungen mit Triebmitteln und anschließender Sinterung

Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung poröser Titan-Strukturen sowohl für Beschichtungen als auch freitragende Komponenten ist das Aufschäumen eines mit Titanpulvern gefüllten Polymerbinders mit anschließender Sinterung [StP05]. Hierbei wird zuerst das Titanpulver mit einem Binder sowie dem Triebmittel gemischt. Beim Sintern der Beschichtung werden hohe Sintertemperaturen benötigt, die zu einer Vergrößerung des Gefüges des Trägersubstrats führen. Als Folge ist eine Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften zu erwarten. Jee et al. beschreiben die Pyrolyse des Treibmittels durch Erhitzen der Suspension an Luft, wobei CO₂-Gasblasen gebildet werden [Jee00]. In einer nachfolgenden Sinterung können Titanstrukturen mit einer Porosität bis 95% stabilisiert werden, es finden sich jedoch deutlich Ascherückstände aus der Pyrolyse in den Proben, so dass eine biomedizinische Anwendung sehr kritisch zu beurteilen ist.

Combustion-Synthese (NiTi-Legierungen)

Seit Mitte der 1980er Jahre wurde erstmals in der Literatur beschrieben, dass die exotherme Reaktion zwischen Ni und Ti gezielt genutzt werden kann, um hochporöse NiTi-Bauteile herzustellen [Igh85, Yi90, Zhu91, Hey94]. Gleichung 2.1 beschreibt den wesentlichen Reaktionsverlauf.



Je nach Prozessführung ist es möglich, die exotherme Reaktion selbsterhaltend in sehr kurzen Zeiträumen (sog. Combustion-Synthese CS oder auch Self-Propagating Synthesis SHS) oder über einen kontrollierten Diffusionsprozess ablaufen zu lassen. Im ersten Fall wird ein Presskörper aus einer Ni- und Ti-Elementpulvermischung z.B. durch Induktion einseitig stark erhitzt, so dass die exotherme Reaktion (2.1) gezündet wird. In der Folge wandert die Reaktionsfront unter partieller Flüssigphasenbildung durch den Presskörper und hinterlässt Makroporen, da die Schmelze durch Kapillarkräfte in die Zwischenräume ehemaliger Pulverteilchen gezogen wird. Das Verfahren wurde 1999 für biomedizinische Anwendungen patentiert [Gju99] und wird seitdem intensiv wissenschaftlich untersucht [Li00, Li00a, Zha01, Li02a, Li02b, Chu04, Chu04a, Chu04b, Kim04, Yua04, Yeh04, Zhu04, Bis05, Chu05, Chu06, Jia06, Ban08, Wen10]. Typische Porositäten von mit diesem Verfahren hergestellten Implantatwerkstoffen liegen bei 45 – 65 %, die Porengrößen liegen im Bereich von 120 – 600 µm. Die Eignung als Implantatwerkstoff wurde nachgewiesen [Tuu03, Kim04, Pry05]. Ein mit diesem Verfahren hergestelltes Wirbelsäulenimplantat wurde von der Firma Biorthex unter dem Namen ActiporeTM von 2001 – 2009 vertrieben [Ass03, Ass03a, Bio03, Rha07].

Vereinzelt werden auch Untersuchungen in der Literatur beschrieben, die intermetallische Phase NiTi über einen kontrollierten Diffusionsprozess herzustellen. Je nach Sintertemperatur ist es möglich, mit oder ohne Flüssigphase zu sintern [Fuc00, Bra02, Ber05]. Bei der Phasenbildung über Festkörperdiffusionsprozesse ist zu beachten, dass die Diffusion der Ni-Atome schneller verläuft als die Diffusion der Ti-Atome. Die Folge ist nach längeren Sinterzeiten die Bildung von Poren in den Bereichen ehemaliger Ni-Partikel. Diese Art der Porosität wird auch als Kirkendall-Porosität bezeichnet [Udo90]. Wird die Sinterung mit einer partiellen Flüssigphase durchgeführt, kommt es ähnlich wie bei der Combustion-Synthese zur Bildung von Makroporen aufgrund der auf die Schmelze wirkenden Kapillarkräfte [Fuc00]. Als Flüssigphase bildet sich bei Temperaturen oberhalb von 942°C eine eutektische Schmelze zwischen β -Ti und NiTi₂ (vgl. Phasendiagramm **Abbildung 2.6**).

Eine weitere Alternative ist der Ersatz des Titanpulvers durch ein TiH₂-Pulver. Die Zersetzung des TiH₂ bei der Sinterung unterstützt die Bildung von Poren. Jedoch ist es bei diesem Ansatz schwierig, die Porosität kontrolliert einzustellen [Li98, Li99, Li00].

Auch die Überlagerung eines Drucks während der Reaktion zwischen Ni und Ti beeinflusst die resultierende Porosität. Yuan et al. variieren den Druck auf einen kapselfreien Presskörper aus Ni- und Ti-Elementpulvern in einer heißisostatischen Presse (HIP) bei einer Temperatur von 1050°C zwischen 30 und 150 MPa, wodurch sich die Porosität im Bereich von 24 – 42 % sowie die Porengröße im Bereich von 50 – 200 μm einstellen lassen [Yua06]. Eine weitere Variante ist die Zugabe eines Platzhalters (Ammoniumhydrogenkarbonat) zur Ni- und Ti-Elementpulvermischung, der vor der eigentlichen Behandlung in der Heißisostatischen Presse entfernt wird. Beim nachfolgenden HIP-Prozess, der bei 1050°C und 50 MPa durchgeführt wird, wird in erster Linie die Mikroporosität in den Sinterstegen entfernt [Zha06, Zha07, Zha07a, Wu07].

Ein großer Nachteil der Synthese von NiTi-Werkstoffen aus Ni- und Ti-Elementpulvermischungen ist die schwer zu vermeidende Bildung von Sekundärphasen (vgl. Phasendiagramm **Abbildung 2.6**) gemäß den folgenden Reaktionen:



NiTi-Werkstoffe sind aufgrund des niedrigen E-Moduls und der bei geeigneter Prozessführung bei Körpertemperatur vorliegenden Pseudoelastizität für Implantatanwendungen attraktiv. Die bei der Combustion-Synthese schwer zu vermeidende Bildung der Sekundärphasen NiTi₂ und Ni₃Ti erschwert zum einen die exakte Einstellung des Ni:Ti-Verhältnisses, die für die Einstellung der Phasenumwandlungstemperaturen zwischen Austenit und Martensit verantwortlich ist. Weiterhin führen die Fremdphasen zu einer Versprödung des Werkstoffs, so dass der Formgedächtniseffekt bei aus Elementpulvern hergestellten NiTi-Legierungen nur bedingt genutzt werden kann.

Expansion von Gasen in heißisostatisch gepressten Halbzeugen

Durch Heißisostatisches Pressen (HIP) besteht die Möglichkeit, ein inertes und nicht in Titan lösliches Gas (z.B. Ar) zwischen den Pulverpartikeln einzuschließen und mitzuverdichten. Hierzu wird das Titanpulver in eine geeignete Kapsel gefüllt. Die Kapsel wird evakuiert und anschließend die Hohlräume zwischen den Partikeln mit Ar gefüllt. Nach dem Verschließen

der Kapsel erfolgt die allseitige Verdichtung durch den HIP-Prozess, wobei das zwischen den Pulverpartikeln befindliche Ar-Gas unter hohem Druck in Poren mit einem Durchmesser $D < 1 \mu\text{m}$ verbleibt. Nach dem HIP-Prozess wird das Kapselmateriale durch eine mechanische Bearbeitung entfernt. Durch eine anschließende Wärmebehandlung, die bevorzugt im Vakuum durchgeführt wird, besitzt das Gas das Bestreben zur Expansion und bewirkt eine Verformung des umgebenden Ti-Gefüges über Kriechprozesse bzw. superplastische Umformung. Durch die Expansion des Ar-Gases resultieren makroskopische Poren, deren Größe durch den Überdruck beim Füllen der Kapsel und die Wärmebehandlungsparameter gezielt beeinflusst werden kann. Die maximal erreichbare Porosität liegt in der Größenordnung von 50 %.

Das Verfahren wurde erstmals Ende der 1980er Jahre zur Herstellung von Ti-6Al-4V Schäumen angewandt [Kea87, Kea88] und im Anschluss auf CP-Ti übertragen [Dun98, Dav01]. Im Vergleich zu den rein pulvermetallurgischen Verfahren ist es anlagentechnisch aufwändig und erfordert zudem eine zweistufige Temperaturbehandlung. Weiterhin bietet das Verfahren kaum Möglichkeiten zur endkonturnahen Formgebung.

In der Folgezeit wurde das Verfahren auch auf NiTi-Legierungen übertragen. Hierbei wurde sowohl von Ni- und Ti-Elementpulvermischungen [Lag02], als auch von vorlegierten NiTi-Pulvern [Opp04, Gre05] ausgegangen. Im letzteren Fall zeigten die porösen Formkörper ausgeprägte pseudoelastische Eigenschaften mit reversiblen Verformungen bis 7 %, jedoch war die Porosität $< 20 \%$ und die Porengröße im Bereich von $10 - 20 \mu\text{m}$ für Implantatanwendungen vergleichsweise gering.

Selektives Schmelzen mit Laser oder Elektronenstrahl

Ein relatives neues Verfahren zur Herstellung von endkonturnahen, offenporösen Implantaten ist das selektive Schmelzen einer Pulverschüttung mittels Laser- (Selective Laser Melting SLM) oder Elektronenstrahl (Electron Beam Melting EBM) unter Schutzgasatmosphäre bzw. Vakuum. In beiden Fällen handelt es sich um ein generatives Schichtaufbauverfahren, das seinen Ursprung im sog. „Rapid Prototyping“ hat [Mel01]. Am Computer wird mittels CAD-Programmen ein dreidimensionales Modell des Bauteils entworfen, wonach im Anschluss durch das selektive Aufschmelzen dünner Metallpulverschichten das entsprechende Bauteil gefertigt wird. Hierbei erfolgt abwechselnd die Schüttung einer dünnen Metallpulverlage und in dieser das selektive Aufschmelzen definierter Bereiche. Hierbei rastert der Laser- bzw. Elektronenstrahl durch ein entsprechendes Ablenkungssystem definiert über das Pulverbett. Durch die lagenweise Generation des Bauteils lassen sich komplexe dreidimensionale Bauteile erzeugen, die mit herkömmlichen Fertigungsverfahren nur sehr aufwändig oder gar nicht herstellbar sind. Der Vorteil des Verfahrens gegenüber einer klassischen pulvermetallurgischen Fertigung ist der vollständige Verzicht auf Binderwerkstoffe, so dass sich auch bei Titan- und NiTi-Pulvern niedrige Verunreinigungsgehalte erzielen lassen. Aufgrund des hohen anlagentechnischen Aufwands und den zum Teil langen Prozesszeiten ist das selektive Schmelzen besonders zur Fertigung von Implantaten in kleinen Stückzahlen sowie an den Patienten angepasste Einzelimplantate geeignet.

Das Verfahrensprinzip erlaubt die Herstellung von regelmäßig aufgebauten sowie an den zu erwartenden Spannungsverlauf angepassten Porenstrukturen. Als nachteilig diskutiert wird die vergleichsweise grobe Fokussierung des Laser- bzw. Elektronenstrahls, die in der Größenordnung von $100 \mu\text{m}$ liegt. Weiterhin sind für das Erreichen der gleichmäßigen Pulverschüttung eher gröbere Pulver ($25 - 75 \mu\text{m}$) bevorzugt, die eine gute Fließfähigkeit aufweisen. Beide Randbedingungen führen dazu, dass mit dem Verfahren bevorzugt grobe Porenstrukturen rea-

lisiert werden können. Bei der Fertigung ist darauf zu achten, dass der Verbleib von nicht aufgeschmolzenen Pulverpartikeln innerhalb der Porenstruktur vollständig vermieden wird, da lose Partikel bei der späteren Implantatanwendung das Risiko einer Gewebereizung bzw. –entzündung deutlich erhöhen.

In den letzten Jahren wurde das EBM-Verfahren intensiv zur Herstellung hochporöser Titan- und Titanlegierungen untersucht [Hei07, Hei08a, Hei08b, Pon10]. Inzwischen sind über dieses Verfahren hergestellte Hüftpfannen auf dem Markt eingeführt und werden in der Hüftendoprothetik im Patienten eingesetzt [Lan11]. Das selektive Laserschmelzen wurde erfolgreich zur endkonturnahen Herstellung hochporöser NiTi-Legierungen verwendet [Mei08, Mei10, Bor10] verwendet. Im letzteren Fall konnten pseudoelastische Eigenschaften nachgewiesen werden, was für die Anwendung als Knochenimplantat aufgrund des reduzierten Risikos des Stress-Shieldings aussichtsreich ist.

Feinguss

In der Literatur werden vereinzelt Verfahren beschrieben, die sich mit der schmelzmetallurgischen Herstellung poröser Titanwerkstoffe befassen. Diese Verfahren stehen in enger Verbindung zu den bekannten Verfahren zur Herstellung von Aluminium-Schäumen [Ban01]. Ein Beispiel aus der Literatur ist die gerichtete Erstarrung einer Titanschmelze, in der ein porenbildendes Gas enthalten ist [Nak03]. Ein grundsätzlicher Nachteil der Schmelzverfahren ist die Tendenz, geschlossene Poren zu bilden, die einem Einwachsen von Knochen entgegenstehen. Da zur Fixierung dieser Strukturen im Knochengewebe zusätzliche Maßnahmen wie Knochenzemente oder weitere offenporöse Beschichtungen erforderlich werden, hat diese Herstellungsrouten für Implantate eine untergeordnete Relevanz [Rya06]. Weiterhin besteht aufgrund der extrem hohen Reaktivität der Titanschmelze ein hohes Risiko, nicht tolerierbare Mengen an Sauerstoff und Kohlenstoff aufzunehmen, die zu einer unerwünschten Versprödung des Werkstoffs führen [Dun04].

3. Experimenteller Teil

3.1 Endkonturnahe Formgebung von porösem Titan durch Bearbeitung von Presskörpern im ungesinterten Zustand (Grünbearbeitung)

Ausgangspulver und Mischungsverhältnisse

Titanpulver, HDH-Verfahren

Für die im Folgenden beschriebene Platzhaltermethode ist die Anwendung eines gut verpressbaren Titan-Pulvers eine Grundvoraussetzung, um eine ausreichende Stabilität der gepressten Halbzeuge zu erreichen [Bra02, Lap04, Sch07]. Für die Entwicklung der Methode wurde deshalb ein Titan-Pulver mit einer unregelmäßigen Partikelform (**Abbildung 3.1**) ausgewählt, das von der Firma GfE, Nürnberg, durch das sog. HDH-Verfahren (Hydrieren/Mahlen/Dehydrieren) hergestellt wurde. In der Arbeit wurden drei unterschiedliche Chargen verwendet, die sich in ihrer Korngröße unterscheiden (**Tabelle 3.1**).

Tabelle 3.1: Titan-Ausgangspulver, hergestellt durch Hydrieren-Mahlen-Dehydrieren HDH (Hersteller GfE).

Bezeichnung	Batch	Partikelgröße [µm]			Verunreinigungen [Gew. %]			Relevante Literatur
		d ₁₀	d ₅₀	d ₉₀	O	C	N	
Ti-GfE01	GfE21080	27,2	52,5	88,9	0,216	0,022	0,025	[Bra02, Lap04]
Ti-GfE02	GfE13330	24,0	48,3	85,0	0,355	0,016	0,030	[Bra04, Lap04]
Ti-GfE03	GfE27215	18,8	34,7	58,5	0,383	0,018	0,050	[Bra02, Sch07]

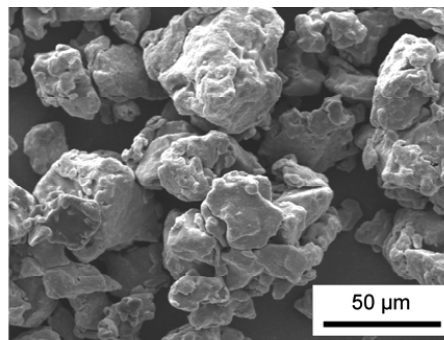
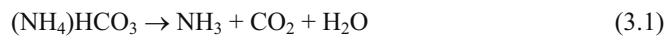


Abbildung 3.1: Morphologie des über das HDH-Verfahren hergestellten Titanpulvers Ti-GfE02 (Fraktion < 75 µm).

Aufgrund der geringeren inneren Reibung beim Pressen ist bei den beiden gröberen Pulverchargen eine bessere Verpressbarkeit zu erwarten [Hau82], was für die Stabilität der Presskörper im Grünzustand und damit für die Grünbearbeitung von Vorteil ist. Zudem besitzen die gröberen Chargen aufgrund der geringeren spezifischen Oberfläche geringere Verunreinigungsgehalte an Sauerstoff, Kohlenstoff und Stickstoff. Nachteil ist die zu erwartende, niedrigere Sinteraktivität. Die Verarbeitung und Lagerung der Titan-Pulver erfolgte in der gesamten Arbeit einheitlich an Luft, auf eine Handhabung der Pulver in einer Glovebox wurde verzichtet. Bei einer Überprüfung der Verunreinigungsgehalte des Pulvers Ti-GfE01 nach einer Lagerung für mehrere Monate in geöffneten Probengefäßen wurde keine signifikante Erhöhung der Verunreinigungsgehalte der Pulvercharge festgestellt.

Platzhalter Ammoniumhydrogenkarbonat (NH₄)HCO₃

Der für die Einstellung der Makroporen bevorzugte Platzhalterwerkstoff war Ammoniumhydrogenkarbonat (chemische Formel (NH₄)HCO₃), dessen thermische Zersetzung bereits bei Temperaturen oberhalb von 60°C gemäß Formel (3.1) stattfindet.



Der Platzhalter Ammoniumhydrogenkarbonat ist schon seit längeren als aussichtsreich für die Einstellung definierter Makroporen in metallischen Filterwerkstoffen wie Fe oder Mo bekannt [Sko74, Kos83]. Ende der 1990er Jahre wurde die Platzhaltermethode in unserem Institut auf den Werkstoff Titan übertragen, da aufgrund der niedrigen Zersetzungstemperatur eine geringe Wechselwirkung mit dem Titan-Pulver erwartet wurde [Nel96, Buc97, Bra00]. Ammoniumhydrogenkarbonat besitzt eine Dichte von 1,586 g/cm³, eine molare Masse von 79,06 g/mol und ist in Wasser löslich (Löslichkeit 200 g/l). Es ist unlöslich in Ethanol sowie Petrolbenzin. Die Schmelztemperatur liegt bei 106°C. Für die Herstellung der Probenkörper wurde Ammoniumhydrogenkarbonat der Fa. Merck, Darmstadt in der Qualität „Reinst“ (Lebensmittelqualität) verwendet. Der Platzhalterwerkstoff weist eine kantige Form auf (**Abbildung 3.2**). Der in der Arbeit verwendete Batch des Platzhalterwerkstoffs wurde durch einen Siebprozess in einer Vibrations-Sieb-Maschine der Fa. Retsch fraktioniert. **Tabelle 3.2** fasst den für die jeweilige Maschenweite der Siebe ermittelten Rückstand zusammen.

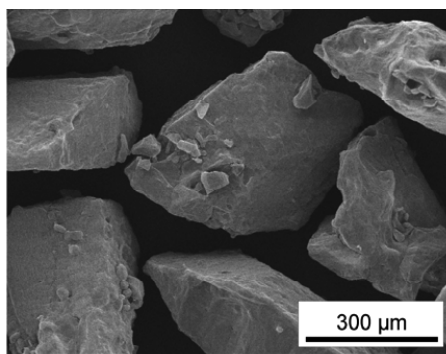


Abbildung 3.2: Morphologie des für die Grünbearbeitung von Presskörpern bevorzugten Platzhalters Ammoniumhydrogenkarbonat (NH₄)HCO₃, Fraktion 355 – 500 µm.

Tabelle 3.2: Siebanalyse von Ammoniumhydrogenkarbonat, Fa. Merck, Batch Nr. K29466031. Fett markiert sind die in der Arbeit verwendeten Fraktionen.

Maschenweite [µm]	Rückstand [Gew. %]	Rückstandssumme in %	Durchgang in %	Klassenmitte [µm]
850	1,43	1,43	98,57	-
500	6,03	7,46	92,54	675
355	16,28	23,74	76,26	427,5
250	36,21	59,95	40,05	277,5
125	26,83	86,78	13,22	150
63	9,63	96,41	3,59	81,5
45	2,62	99,03	0,97	54
32	0,97	100	0	38,5
20	0	100	0	26

Aufgrund der vergleichsweise geringen Kosten des Platzhalters wurde darauf verzichtet, vorfraktionierte Chargen vom Hersteller zu beziehen. Für die folgenden Untersuchungen wurden zur Einstellung der definierten Porengrößen die Fraktionen 63 – 125 μm (Bezeichnung AHC01), 125 – 250 μm (Bezeichnung AHC02) sowie 355 – 500 μm (Bezeichnung AHC03) verwendet. Die Fraktion AHC02 war wegen des kleinen Bauteilquerschnitts für die Realisierung des Zahnimplantats bevorzugt. Für die beiden anderen Implantat-Prototypen (Hüftschale und Wirbelsäulenimplantat) wurde die Fraktion AHC03 eingesetzt, die für die Erfüllung des in **Kapitel 2.2** definierten Anforderungsprofils an offenporöse Implantatoberflächen besser geeignet erscheint. Bei der mechanischen Charakterisierung der porösen Titanformkörper wurden alle drei Fraktionen berücksichtigt.

Mischungsverhältnisse

In der Arbeit wurde das Volumenverhältnis Titan-Pulver zu Ammoniumhydrogenkarbonat in weiten Grenzen zwischen 70:30 bis 20:80 variiert, um den Einfluss der Makroporosität auf die mechanischen Eigenschaften zu bestimmen. Zur Einstellung einer für das Einwachsen des Knochens geeigneten, interkonnektierenden Porosität war ein Platzhaltergehalt größer als 65 Vol. % erforderlich. Ab diesem Wert liegt eine Perkolation der Platzhalter vor. Er wird durch in der Literatur beschriebene Versuchsreihen bestätigt [Imw07]. Aus diesem Grund wurde für alle in der Arbeit realisierten Implantat-Prototypen einheitlich ein Titan-Ammoniumhydrogenkarbonat-Verhältnis von 30:70 [in Vol. %] verwendet. Der Vollständigkeit halber fasst **Tabelle 3.3** die für die Arbeit wesentlichen Mischungsverhältnisse in Vol. % und Gew. % zusammen. Da alle Probenkörper ohne zusätzliche organische Binder hergestellt wurden, können die in **Tabelle 3.3** gezeigten Mischungsverhältnisse direkt auf die Herstellung vergleichbarer Probenkörper übertragen werden.

Tabelle 3.3: Übersicht der in der Arbeit verwendeten Mischungsverhältnisse Titan-Pulver zu Ammoniumhydrogenkarbonat AHC in Volumen- und Gewichtsanteilen.

Mischungsverhältnis Ti:AHC [Vol. %]	Mischungsverhältnis Ti:AHC [Gew. %]
70 : 30	86,9 : 13,1
50 : 50	73,9 : 26,1
40 : 60	65,4 : 34,6
30 : 70	54,9 : 45,1
20 : 80	41,5 : 58,5

Alternativer Platzhalter Harnstoff $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$

In der Diskussion mit verschiedenen Implantatherstellern wurde vereinzelt deutlich größere Porengrößen bis zu 2 mm Durchmesser diskutiert, um die Struktur der über die Replica-Methode hergestellten Knochenersatzwerkstoffe (vgl. **Kapitel 2.4**) anzunähern. Derartige Porengrößen sind mit der vorliegenden Ammoniumhydrogenkarbonat-Charge (vgl. **Tabelle 3.2**) nicht zu erreichen. Zur Realisierung dieser Porengrößen wurden erfolgreiche Versuche mit dem Platzhalter Harnstoff $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ (weitere Bezeichnungen Carbamide bzw. Urea) durchgeführt [Bra00, Bra00a], der sowohl in sphärischer als auch in kantiger Form mit Partikelgrößen bis 2 mm kommerziell erhältlich ist. Harnstoff besitzt eine Dichte von $1,335 \text{ g/cm}^3$ sowie eine molare Masse von 60 g/mol . Bei der Anwendung dieses Platzhalterwerkstoffs ist zu beachten, dass die thermische Zersetzung über einen Sublimationsprozess im Vakuum erfolgt. Hierzu muss der Presskörper im Vakuum über die Schmelztemperatur des Harnstoffs ($T_m = 134^\circ\text{C}$) erhitzt werden [Nel96]. Bei einer thermischen Behandlung an Luft bildet sich in den Poren der Feststoff Biuret $(\text{NH}_2\text{CO})_2\text{NH}$, was zu einem erhöhten Rückstand von Kohlen-

stoff und Sauerstoff im Bauteil führt. Eine Alternative ist das Herauslösen dieses Platzhalterwerkstoffs in entionisiertem Wasser [Tun09].

Verfahrensschritte der klassischen Platzhaltermethode

Mischungsvorgang

Ein für die Homogenität der hochporösen Titanformkörper wesentlicher Verfahrensschritt ist die Mischung der Ausgangspulver Titan und Ammoniumhydrogenkarbonat. Hierbei ist wichtig, eine Entmischung der beiden Pulver vor dem Pressvorgang zu vermeiden. Vorversuche haben gezeigt, dass die Neigung zur Entmischung geringer wird, je geringer der Unterschied zwischen der Partikelgröße des Titan-Pulvers und des Platzhalters ist. Der Grund ist eine erhöhte Anzahl von Kontakten zwischen den Titan- und Ammoniumhydrogenkarbonat-Partikeln, die aufgrund der dort stattfindenden Reibung der Entmischung entgegenwirken [Lap05]. Um die Homogenität bei der Mischung weiter zu verbessern, wurden bei der Mischung ca. 10 Gew. % Petrolbenzin bezogen auf die Masse der eingewogenen Pulver-Platzhalter-Mischung hinzugegeben. Vor allem bei größeren Platzhalterfraktionen unterstützt die Benetzung des Platzhalters durch das Petrolbenzin die Anhaftung von Titanpartikeln auf der Platzhalteroberfläche, was die Ausbildung eines Netzwerks aus Titanpartikeln beim Pressvorgang unterstützt. Hierdurch kommt es zu einer Erhöhung der Formkörperstabilität nach dem Pressen und insbesondere nach der Platzhalter austreibung. Das Mischen erfolgte per Hand unter Zuhilfenahme eines Spatels und wurde für jeweils ca. 3 – 4 Minuten durchgeführt. Um die Verunreinigungsgehalte möglichst gering zu halten, wurde auf eine Stabilisierung der Pulver-Platzhalter-Mischung durch zusätzliche organische Binder verzichtet.

Pressen von Halbzeugen und Probenkörpern (Uniaxial, Kaltisostatisch)

Aus den in **Tabelle 3.3** gezeigten Pulvermischungen wurden Formkörper mit unterschiedlichen Geometrien unter Variation des Drucks gepresst. In allen Fällen wurde auf die Zugabe von Presshilfsmitteln verzichtet.

Uniaxiales Pressen: Zur Charakterisierung der Grünfestigkeit wurden mit einer Laborpresse der Fa. Paul Otto Weber Stäbchen in einer rechteckigen Geometrie mit den Abmessungen 55 x 10 mm² gepresst [Lap05]. Je nach Pressdruck und Platzhalteranteil lag die Dicke der Stäbchen zwischen 4,5 und 5,5 mm. Der Pressdruck wurde in 50 MPa-Schritten zwischen 300 und 550 MPa variiert. In den Titan-Ammoniumhydrogenkarbonat-Presskörpern lag der Anteil des Platzhalters bei 30, 50 und 70 Vol. %. Die verwendeten Platzhalterfraktionen waren 63 – 125 µm sowie 355 – 500 µm. Zusätzlich wurden Probenkörper aus den reinen Ausgangspulvern Titan und Ammoniumhydrogenkarbonat hergestellt. Die erzielte Gründichte wurde geometrisch durch Vermessen und Wiegen der Proben ermittelt.

Um den Einfluss des Platzhalters auf das Verdichtungsverhalten und die Sinterschwindung zu untersuchen, wurden Probekörper in einer zylinderförmigen Pressmatrize mit einem Durchmesser von D = 18 mm gepresst [Lap04]. Der Pressdruck wurde zu 120, 200, 280, 350 und 450 MPa variiert. Nach dem Pressen lag die Höhe der Grünkörper bei ca. 12 mm. Auch in diesem Fall wurde der Ammoniumhydrogenkarbonat-Anteil zu 30, 50 und 70 Vol. % variiert, sowie Presskörper aus den reinen Ausgangspulvern hergestellt. Der Platzhalter wurde in den Fraktionen 125 – 250 µm sowie 355 – 500 µm verwendet.

Zur Charakterisierung der biologischen Eigenschaften des porösen Titans mittels Zellkulturversuchen wurden Pulver/Platzhaltermischungen in der gleichen Pressmatrize (D = 12 mm) mit einem Druck von 350 MPa verpresst. Die Höhe der gepressten Proben lag bei ca. 2 mm.

Für die Herstellung von Halbzeugen zur Fertigung der Implantat-Prototypen über die Grünbearbeitung sowie zur Fertigung von Druckproben über die Funkenerosion wurden Titan-Platzhalter-Presskörper in einer zylinderförmigen Pressmatrize mit einem Durchmesser von $D = 60 \text{ mm}$ hergestellt [Lap04]. Die Versuche wurden an einer 150 t-Presse der Fa. SMS Meer durchgeführt. Aufgrund der vergleichsweise geringen Stückzahl wurde die Pressform von Hand gefüllt. Auf die Anwendung des an der Anlage vorhandenen Füllschuhs wurde verzichtet, um das Risiko einer Entmischung des Pulvers beim Füllvorgang zu minimieren. Je nach Anwendung wurde die Höhe der Halbzeuge zwischen 12 und 25 mm variiert. Größere Halbzeuge waren aufgrund der begrenzten Füllhöhe der Pressform von maximal 60 mm sowie des mit der Füllhöhe zunehmenden Einflusses der Wandreibung auf die Pressdichteverteilung nicht realisierbar. Für alle Presskörper wurde ein Mischungsverhältnis Titan zu Ammoniumhydrogenkarbonat von 30:70 [in Vol. %] sowie ein einheitlicher Pressdruck von 350 MPa verwendet. Die bevorzugt verwendete Platzhalterfraktion war 355 – 500 μm . Die Presse wurde aufgrund der höheren Reproduzierbarkeit des Pressvorgangs kraftgesteuert betrieben.

Kaltisostatisches Pressen: Um die beim uniaxialen Pressen zu erwartende Anisotropie zu verringern, wurden zusätzlich Probekörper über das Kaltisostatische Pressen KIP in einer Anlage der Fa. Dieffenbacher hergestellt. Hierzu wird die Pulvermischung in eine elastische Kunststoffform („Elastosil-Kautschuk“, Fa. Wacker) gefüllt und über eine Öl-Wasser-Emulsion gleichmäßig von allen Seiten verdichtet. Für alle Presskörper wurde ein Mischungsverhältnis Titan zu Ammoniumhydrogenkarbonat von 30:70 [in Vol. %] sowie ein einheitlicher Pressdruck von 350 MPa verwendet. Die Erfahrung zeigt, dass durch den Wegfall der Wandreibung eine ca. 10 % höhere Pressdichte erzielt wird, als beim uniaxialen Pressen unter Verwendung des gleichen Pressdrucks. Weitere Vorteile des KIP-Prozesses sind die leichtere Entformung der Presskörper und die Eignung des Verfahrens zur Herstellung von Bauteilen mit einem Höhe:Durchmesser-Verhältnis > 1 . Ein deutlicher Nachteil ist die geringere Maßhaltigkeit der Presskörper, was die Einspannung für die nachfolgende Grünbearbeitung erschwert. Zur Demonstration der Machbarkeit des Kaltisostatischen Pressens wurde ein Formkörper mit einem Durchmesser von $D = 60 \text{ mm}$ und einer Höhe von $H = 80 \text{ mm}$ (Füllmenge 267 g, 70 Vol. % Platzhalter) hergestellt [Bra01].

Für Ermüdungsversuche wurden weitere Halbzeuge über den KIP-Prozess hergestellt, bei denen bei vorgegebenem Platzhalteranteil von 70 Vol. % die Fraktion des Platzhalters zu 125 – 250 μm und 355 – 500 μm variiert wurde [Sch07]. Die Verdichtung erfolgte bei einem Druck von 400 MPa und einer Haltezeit von 5 min. Bei der Verdichtung durch KIP ist darauf zu achten, dass die Pulvermischung nur einen geringen Anteil an Petrolbenzin enthält, da dieses beim Pressvorgang nicht entweichen kann. Bei der anschließenden Platzhalterentfernung kommt es zu einer raschen Verdampfung des Petrolbenzins, wodurch der Presskörper zerstört werden kann.

Stufenweise Gradierung der Porosität

Zur Demonstration der Machbarkeit von Probekörpern mit einer stufenweisen Gradierung der Porosität wurden Versuche an der uniaxialen Presse der Fa. SMS Meer mit dem zylinderförmigen Presswerkzeug ($D = 60 \text{ mm}$) durchgeführt [Bra01, Lap04]. Hierzu wurden Pulver-Platzhaltermischungen mit unterschiedlichen Platzhaltergehalten bzw. reine Titanpulver nacheinander in die Kavität der Pressform gefüllt und mit jeweils 70 MPa vorverdichtet. Nach dem Einfüllen der letzten Pulverlage wurde der gesamte Presskörper mit 350 MPa endverdichtet.

Grünbearbeitung der Halbzeuge

Versuche zur Bearbeitung von Titan-Ammoniumhydrogenkarbonat-Presskörper wurden in der Werkstatt des Instituts IEK-1 durchgeführt. Zum Einsatz kamen in erster Linie die mit einem Durchmesser von $D = 60$ mm uniaxial gepressten Halbzeuge. Die Bearbeitung im Grünzustand auf konventionellen Werkzeugmaschinen durch Fräsen, Drehen, Bohren oder Sägen konnte erfolgreich demonstriert werden. Aufgrund der im Vergleich zu gesinterten Bauteilen niedrigen Festigkeit der Halbzeuge ist der Werkzeugverschleiß zu vernachlässigen. Es ist jedoch zu beachten, dass der Platzhalterwerkstoff zu einer Korrosion der Maschinen sowie zu einer Geruchsbelästigung führen kann, so dass eine effektive Absaugung der abgetrennten Pulverpartikel vorteilhaft ist. Wesentlicher Unterschied zur Bearbeitung von massiven Bauteilen sind die deutlich niedrigeren zulässigen Einspannkräfte, die durch die spröden Eigenschaften der Presskörper im ungesinterten Zustand vorgegeben werden. Zug- oder Torsionsspannungen im Bereich der Einspannung sollten nach Möglichkeit vermieden werden, da sie zu Abplatzungen führen können. Grundsätzlich ist eine definierte Außenkontur der Halbzeuge für eine zerstörungsfreie Bearbeitung von deutlichem Vorteil. Bei der Auslegung der Bauteilgeometrie sollten geringe Wandstärken und scharfe Kanten vermieden werden. Weiterhin muss die zu erwartende Sinterschrumpfung als Übermaß berücksichtigt werden. Hierzu sind ggf. für die jeweilige Bauteilkontur gezielte Sinterstudien notwendig.

Zersetzung des Platzhalters Ammoniumhydrogenkarbonat

Aus der Literatur ist bekannt, dass sich der Platzhalter Ammoniumhydrogenkarbonat bei Temperaturen $> 60^\circ\text{C}$ an Luft zersetzt. Um die Zersetzungsreaktion näher zu charakterisieren, wurde die Zersetzung einer reinen Ammoniumhydrogenkarbonat-Pulverschüttung mittels DTA-TGA im Temperaturbereich $25 - 300^\circ\text{C}$ charakterisiert. Anhand der DTA-TGA-Kurven wurde nachfolgend für die Austreibung des Platzhalters aus den Titan-Ammoniumhydrogenkarbonat-Halbzeugen einheitlich eine Temperatur von 150°C gewählt. Die Zersetzung wurde in einem Umluftofen der Fa. Heraeus mit Abzug durchgeführt. Die Haltezeit lag je nach Bauteilgröße zwischen 10 und 14 h. Für den kaltsostatisch gepressten, großen Formkörper ($D = 60$ mm, $H = 80$ mm) wurde sie auf 24 h erhöht. Die Heiz- und Abkühlrate lagen bei 5 K/min. Die vollständige Austreibung des Platzhalters wurde durch Wiegen nachgewiesen.

Zusätzlich wurde eine Studie durchgeführt, in der die Stabilität von Pulver-Platzhalter-Presskörpern bei Lagerung an Luft bei Raumtemperatur untersucht wurde. Dies ist für die spätere Anwendung von Interesse, da bei einer industriellen Fertigung häufig eine Zeitdifferenz zwischen dem Pressen der Halbzeuge und der mechanischen Bearbeitung im Grünzustand besteht. In der Studie wurden uniaxial gepresste Stäbchen mit den Abmessungen $55 \times 10 \times 5$ mm³ unter den genannten Bedingungen für bis zu 10 Tage an Luft gelagert und anschließend der Gewichtsverlust und der Abfall der Biegefestigkeit im Grünzustand bestimmt.

Optimierung der Sinterparameter

Die Sinterversuche wurden in einem Ofen der Firma Thermal Technology (Typ 121212 WM) im Vakuum durchgeführt. Hierzu wurde der Ofen bis zu einem Druck von $p < 10^{-3}$ Pa evakuiert. Die Sintertemperaturen wurden zu 1200°C , 1300° und 1400°C variiert, die gewählten Haltezeiten waren 1 und 3 h. Zur Reduzierung der Aufnahme von Sauerstoff und Kohlenstoff aus dem Ofenraum, wurden die Tiegel mit Titanblechen (Ti grade 4) abgedeckt, die als Getter-Material dienen.

Die verwendeten Sinterunterlagen bestanden aus mit Y_2O_3 stabilisiertem ZrO_2 (8YSZ = 8 mol. % Y_2O_3). Zusätzlich wurden auch Sinterungen auf Sinterhilfsmitteln aus reinem Y_2O_3 durchgeführt. Bei planaren Sinterunterlagen bestand die Gefahr, dass durch eine Anhaftung

der Bauteile beim Sintern auf der Unterlage ein Verzug der Bauteile auftrat bzw. die Sinterschwindung gehemmt wurde. Aus diesem Grund wurden alternativ Sinterungen durchgeführt, bei denen das Bauteil in einer Schüttung aus 8YSZ-Kugeln eingebettet war. Die Einbettung erfolgte in der Regel schon vor der Entfernung des Platzhalters, um das Risiko einer Schädigung der Bauteile zu minimieren. Beim Sinterprozess besitzt die Lagerung in einer Kugelschüttung den Vorteil, dass die Keramikugeln durch Nachrutschen das Bauteil weiterhin gleichmäßig unterstützen, wenn die Sinterschwindung einsetzt. Im ungünstigen Fall kann es jedoch zu einem Abdruck der Kugeln auf der gesinterten Bauteiloberfläche kommen.

Die Sinterschwindung sowie die erreichte Sinterdichte bzw. Porosität wurden in der Regel geometrisch durch Vermessen der Proben und anschließendes Wiegen ermittelt. Die Ergebnisse dieser Studie wurden dazu verwendet, das Aufmaß der Prototypen-Bauteile bei der Grünbearbeitung festzulegen.

Nachbearbeitung im gesinterten Zustand

Bei einer genauen Kenntnis des Sinterverhaltens der jeweiligen Pulvercharge in Abhängigkeit von dem verwendeten Pressdruck ist es möglich, hochporöse Bauteile durch Bearbeitung im Grünzustand mit anschließender Sinterung endkonturnah mit guter Reproduzierbarkeit und für die Anwendung ausreichender Maßhaltigkeit herzustellen. Hierbei ist zu beachten, dass aufgrund der großen Makroporen (je nach Platzhalterfraktion Porendurchmesser bis 2 mm) eine exakte Vermessung der Bauteilaußenkontur nur begrenzt möglich ist. Trotzdem kann es Anforderungen an die Endkontur geben, die allein durch einen Sinterprozess nicht zu erreichen sind. Ein Beispiel hierfür ist das nachträgliche Einbringen einer weiteren Bauteilkomponente z.B. durch eine Presspassung. Aus diesem Grund wurden die folgenden Methoden zur mechanischen Nachbearbeitung im endgesinterten Zustand untersucht.

Fräsen: Am Institut für spanende Fertigung (ISF) der Universität Dortmund wurde eine Studie in Auftrag gegeben, in der hochporöse Titanformkörper der Abmessung $47 \times 23 \times 10 \text{ mm}^3$ mit einer Porosität von 65 – 70 Vol. % im endgesinterten Zustand durch Fräsen sowie Schleifen nachbearbeitet wurden [Bra03]. Die Versuche zum Fräsen wurden an einem Bearbeitungszentrum der Fa. Hüller-Hille mit einem Stirn-Planfräser der Fa. Kieninger ($D = 80 \text{ mm}$) durchgeführt. Als Schneidstoff diente ein unbeschichtetes Hartmetall der Qualität K10/20, das einen positiven Spanwinkel von 6° aufwies. Die Proben wurden jeweils einmal überfräst, so dass sich einheitlich ein Fräsweg von 44 mm ergab. Die Versuche wurden ohne zusätzliche Schmiermittel durchgeführt, was für die geplante biomedizinische Anwendung von Vorteil ist, da das Risiko der Bauteilverunreinigung durch Schmiermittlrückstände ausgeschlossen werden kann. Bei den Versuchen wurde die Schnittgeschwindigkeit v_c von 50 – 400 mm/min, der Zahnvorschub f_z von 0,125 – 0,5 mm und die Schnitttiefe a_p von 0,1 – 1,0 mm variiert. Weiterhin erfolgten Versuche im Gleich- und Gegenlauf. Die verwendeten Schnittparameter werden in **Abbildung 3.3** definiert. Der Fräser war so mit einer Messplattform bestückt, dass die Schnittkräfte in den drei Raumrichtungen x, y und z ermittelt werden konnten. Im Ergebnisteil sind lediglich die Schnittkräfte in x- und y-Richtung diskutiert, da in z-Richtung keine Abhängigkeit der Schnittkräfte von den Versuchsparametern gefunden wurde. Nach dem Überfräsen wurde der Verschleiß der Schneidplatte durch Bestimmung der Verschleißmarkenbreite VB_{\max} an der Kante der Hartmetallplatte ermittelt. Die Verschleißkante sowie Werkstoffoberfläche nach dem Überfräsen wurden im Rasterelektronenmikroskop untersucht.

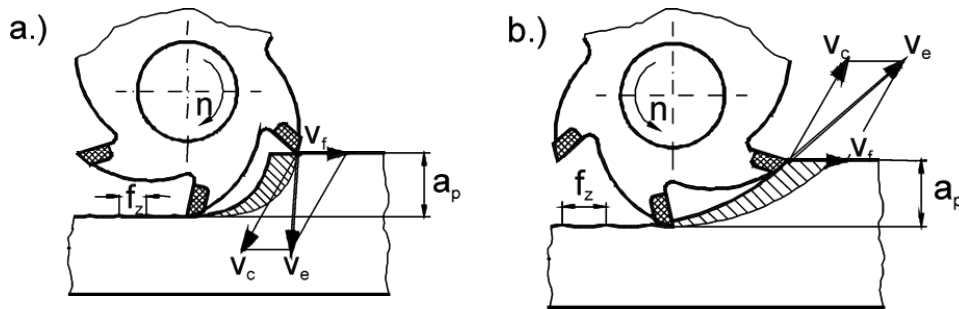


Abbildung 3.3: Bearbeitung von gesinterten, hochporösen Titanformkörpern durch a.) Fräsen im Gleichlauf b.) Fräsen im Gegenlauf. Folgende Kenngrößen wurden bei der Versuchsreihe variiert: a_p = Schnitttiefe, f_z = Vorschub je Zahn, v_c = Schnittgeschwindigkeit, v_f = Vorschubgeschwindigkeit, v_e = Effektivgeschwindigkeit [Bra03].

Neben den Fräsversuchen wurden zusätzlich grundlegende Versuche zur Werkstoffbearbeitung durch Schleifen durchgeführt. Hierbei wurden Schleifscheiben aus Al_2O_3 (Spezifikation Al_2O_3 EK8 60a K5 VRh) sowie SiC (Spezifikation SiC 57C 120/3V53) verwendet. Um einen Trockenbrand der Titanformkörper zu vermeiden, wurde bei allen Versuchen mit einer Ölschmierung gearbeitet, die das Verfahren für biomedizinische Anwendungen unattraktiv macht. Aus diesem Grund wird auf eine ausführliche Darstellung der Ergebnisse an dieser Stelle verzichtet und auf die relevante Literaturstelle [Bra03] verwiesen.

Funkenerosion: Eine Möglichkeit, die offene Porosität eines hochporösen Metallformkörpers bei der Formgebung zu erhalten, ist die Funkenerosion. In der vorliegenden Arbeit wurde das Verfahren zur Herstellung von Druckproben verwendet. Das Grundprinzip der Methode ist eine Funkenentladung zwischen einem Strom durchflossenen Draht (hier ein Zn-beschichteter Cu-Draht) und dem leitfähigen Werkstoff, bei der der Werkstoff punktuell aufgeschmolzen wird. Für die Funkenentladung ist es notwendig, dass der Abstand zwischen Draht und Werkstoffoberfläche ausreichend gering ist ($< 0,5$ mm) und sich der Werkstoff in einem Dielektrikum befindet (im vorliegenden Fall entionisiertes Wasser), das zu einer raschen Abkühlung der partiellen Schmelzphase führt. Gegenüber der Bearbeitung im Grünzustand mit nachfolgender Sinterung ergibt sich bei der Funkenerosion eine höhere Maßhaltigkeit der Außenkontur, was für die Probekörper zur Ermittlung der Druckfestigkeit wichtig ist. Hier bietet die Funkenerosion vor allem bei der Einstellung der Planparallelität der Stirnflächen Vorteile.

Von Nachteil ist die Änderung des Grundgefüges durch das Auftreten einer partiellen Flüssigphase an der Schneidkante, die mit einer Aufnahme von Verunreinigungen wie Sauerstoff verbunden ist. Zudem ist es schwierig, Rückstände vom Schneiddraht auf der Probenoberfläche und in den Poren zuverlässig zu vermeiden. Im vorliegenden Fall wurde versucht, die Probenoberfläche nach der Bearbeitung durch eine Auslagerung in einer konzentrierten Säure (HNO_3 65 %, 60 min) in Verbindung mit einer Ultraschallbehandlung zu reinigen. HNO_3 löst als oxidierende Säure Kupfer, während die Titanoberfläche kaum angegriffen wird [Hol95, Bru01]. Nach der Säurebehandlung wurden die Proben in entionisiertem Wasser im Ultraschallbad gereinigt und für 16 h bei $80^\circ C$ im Trockenschrank getrocknet. Die Oberfläche der porösen Titanformkörper nach der Funkenerosion wurde im Rasterelektronenmikroskop in Verbindung mit einer EDX-Analyse charakterisiert.

Implantatprototypen

Für die Demonstration der Machbarkeit der endkonturnahen Formgebung von hochporösen Titanformkörpern durch die Grünbearbeitung von Pulver-Platzhalter-Presskörpern wurden die Pfanne eines Hüftimplantats, ein Wirbelsäulen-Implantat (sog. Cage) mit einer stufenweisen Gradierung der Porosität sowie ein Zahnimplantat mit poröser Beschichtung ausgewählt. Die beiden ersten Geometrien wurden in enger Zusammenarbeit mit der Fa. Synthes, Schweiz realisiert. Die Herstellung des Zahnimplantat-Prototypen erfolgte in Zusammenarbeit mit der Fa. Thommen Medical, Schweiz.

Pfanne für Hüftimplantat

Abbildung 3.4 zeigt die angestrebte Geometrie der Pfanne eines Hüftimplantats. Die Abmessungen wurden von der Fa. Synthes bereitgestellt. Ziel der Untersuchungen war, die gezeigte Bauteilkontur mit einer durchgehenden Porosität herzustellen. Die Pfanne besitzt eine leicht elliptische Außenform, da sie bei der Operation in eine kugelförmig ausgefräste Vertiefung des Beckenknochens eingedrückt werden soll. Durch den geometrischen Unterschied zwischen der Außenkontur der Pfanne und der gefrästen Vertiefung im Knochen wird das Implantat leicht verformt und so in der Vertiefung verklemmt (sog. Press-fit Fixierung). Da die Pfanne in der realen Anwendung als Lager für die Kugel des künstlichen Hüftgelenks bestimmt ist (**Abbildung 3.5**), müsste die Innenseite der Halbkugel vom Implantathersteller noch mit einem hochmolekularen Polyethylen-Kunststoff (HDPE) beschichtet werden, der dann die eigentliche Lagerschale für die Kugel bildet. Auf eine derartige Beschichtung wurde in der vorliegenden Arbeit verzichtet. Die offene Porosität der Außenschale fixiert das Implantat im Beckenknochen, wenn der Knochen nach dem einige Monate dauernden Heilungsprozess in die oberflächennahen Poren eingewachsen ist.

Das Halbzeug für die Grünbearbeitung wurde durch Pressen einer Mischung aus Titan-Pulver (Ti-GfE02) und Ammoniumhydrogenkarbonat der Fraktion 355 – 500 µm im Mischungsverhältnis 30:70 (in Vol. %) hergestellt. Die Verdichtung erfolgte in einer zylindrischen Pressform mit einem Durchmesser von $D = 60$ mm und einem Pressdruck von 400 MPa. Die Füllhöhe vor dem Verdichtungsprozess war 58 mm. Bei der Herstellung des Prototypen wurde auf die elliptische Außenform verzichtet, da für die Bearbeitung nur eine konventionelle Drehbank zur Verfügung stand. Um die zu erwartende Sinterschwindung auszugleichen, wurde ein Aufmaß von 12,5 % für alle Maße berücksichtigt. Nach dem Entfernen des Platzhalters in einem Trockenschrank bei 150°C und einer Haltezeit von 10 h, wurde das Bauteil in einer 8YSZ-Kugelschüttung gelagert und bei 1200°C für 2h im Vakuum gesintert. Insgesamt wurden in der vorliegenden Arbeit 5 Pfannen-Prototypen gefertigt, die nach dem Sintern hinsichtlich ihrer Maßhaltigkeit überprüft wurden.

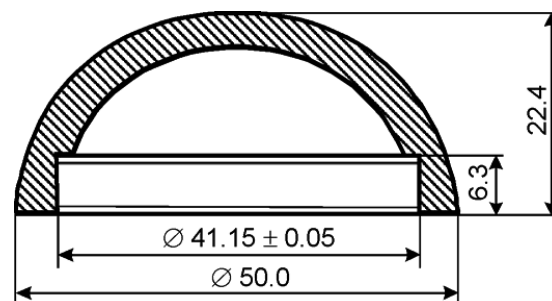


Abbildung 3.4: Modellgeometrie für eine Hüftimplantat-Pfanne (Acetabular Cup).

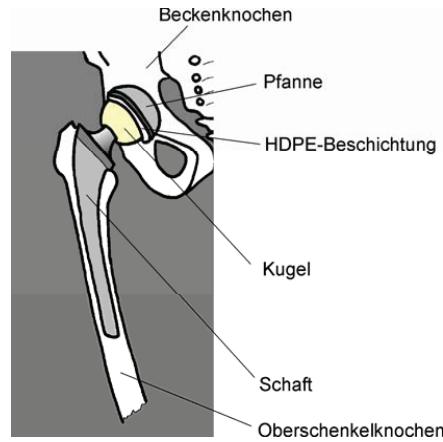


Abbildung 3.5: Prinzipieller Aufbau eines Hüftimplantats.

Wirbelsäulenimplantat (Cage)

Abbildung 3.6 zeigt die angestrebte Geometrie des Wirbelsäulenimplantat-Prototyps, die uns ebenfalls von der Fa. Synthes zur Verfügung gestellt wurde. Auf die in der realen Anwendung vorhandenen Abrundungen der Kanten des Implantats wurde bei den Prototypen verzichtet. Das in der medizinischen Praxis als Cage bezeichnete Implantat wird als Abstandshalter und zur Fixierung von benachbarten Wirbelkörpern der Wirbelsäule verwendet, wenn die Bandscheibe komplett entfernt werden muss (**Abbildung 3.7**). Durch die angestrebte offenporöse Ausführung der Implantatoberfläche wird eine verbesserte Fixierung des Implantats zwischen den Wirbelkörpern erwartet, sobald der Knochen in das Implantat einwächst. Ist das Implantat durchgehend porös ausgeführt, kann der Knochen das Implantat vollständig durchwachsen, wodurch eine langzeitstabile Versteifung der beiden über das Implantat verbundenen Wirbelkörper erreicht wird. Für die Positionierung des Implantats bei der Operation ist zum einen eine Gewindebohrung notwendig, über die das Implantat sicher mit dem Positionierungswerkzeug aufgegriffen werden kann. Weiterhin muss das Implantat eine ausreichende Stabilität aufweisen, um die bei der Operation und im späteren Bewegungsablauf auftretenden Belastungen ohne Schädigung ertragen zu können.

In der vorliegenden Arbeit wurden drei Prototypen der obengezeigten Cage-Geometrie hergestellt, die sich in ihrer Porosität unterschieden. Zwei Prototypen wurde als vollkommen poröse Formkörper gefertigt. Zur Abschätzung der Sinterschwindung wurden zwei unterschiedliche Sintertemperaturen (1300°C, 3h und 1200°C, 2h) gewählt. Bei einem dritten Prototyp wurde in der Mitte eine weitere Schicht eingebracht, die aus dem reinen Titanpulver ohne Zusatz von Platzhalterwerkstoffen hergestellt wurde. Ziel dieser Schicht war eine partiell erhöhte Stabilität des Implantats im Bereich der eingebrachten Gewindebohrung. Als Ausgangsmaterial wurde das Titanpulver Ti-GfE02 verwendet, als Platzhalter diente Ammoniumhydrogenkarbonat der Kornfraktion 355-500 µm. Für den durchgehend porösen Cage wurde in der zylindrischen Pressmatrize mit dem Durchmesser $D = 60$ mm das Halbzeug aus der Titan-Platzhalter-Mischung (Verhältnis 30:70 in Vol. %) mit 350 MPa gepresst und entsprechend der technischen Zeichnung (**Abbildung 3.6**) ausgefräst. Beim Fräsen traten keine Probleme auf. Der Platzhalter wurde bei 150°C, 12 h ausgetrieben. Die Formkörper wurden wie bereits erwähnt bei 1300°C, 3h sowie bei 1200°C, 2h im Vakuum (10^{-3} Pa) gesintert. Die Sinterung erfolgte in einer Schüttung aus 8YSZ-Kugeln. Im Anschluss wurde der dreischichtige

Cage-Prototyp hergestellt. Dabei wurden die beiden äußeren Schichten aus der obengenannten Titan-Platzhalter-Mischung gefertigt. Für Realisierung der Innenschicht wurde reines Titan-Pulver ohne Platzhalter verwendet. Das Pressen wurde in drei Stufen kraftgesteuert in der zylinderförmigen Matrize ($D = 60 \text{ mm}$) ausgeführt. Zuerst wurde die Matrize auf eine Füllhöhe von 15 mm eingestellt. Das entstandene Volumen wurde mit der Pulver-Platzhalter-Mischung gefüllt. Danach erfolgte eine Vorverdichtung mit 70 MPa auf 8 mm . Die Füllhöhe für die nächste Schicht war 12 mm . Reines Titanpulver wurde eingeschüttet und bei 35 MPa vorgepresst. Die Füllhöhe der letzten Schicht war 17 mm . Das Endpressen wurde kraftgesteuert bei 350 MPa ausgeführt. Hierbei erfolgten die Verdichtung der dritten Schicht sowie eine Nachverdichtung der ersten beiden Schichten. Die Höhe des dreilagigen Presskörpers war $24,75 \text{ mm}$. Die einzelnen Schichten hatten nach dem Pressen eine Dicke von $8,23$; $9,27$ und $8,07 \text{ mm}$. Die Innenschicht aus reinem Titan-Pulver war leicht konkav senkrecht zur Pressrichtung gekrümmt. Als Ursache hierfür wird die Wandreibung beim Pressen angenommen. Aus dem Halbzeug wurde ein Prototyp gemäß der technischen Zeichnung ausgefräst. Der Platzhalter wurde bei 150°C ausgetrieben. Die Probe wurde bei 1200°C , 2 Stunden in einer Kugelschüttung gesintert. Da es bei den Proben in erster Linie um die Demonstration der prinzipiellen Machbarkeit einer stufenweisen Gradierung der Porosität ging, wurde auf ein Aufmaß zum Ausgleich der Sinterschwindung verzichtet.

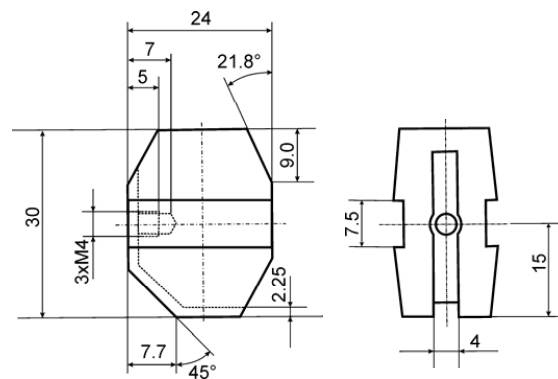


Abbildung 3.6: Modellgeometrie für ein Wirbelsäulenimplantat (Cage).

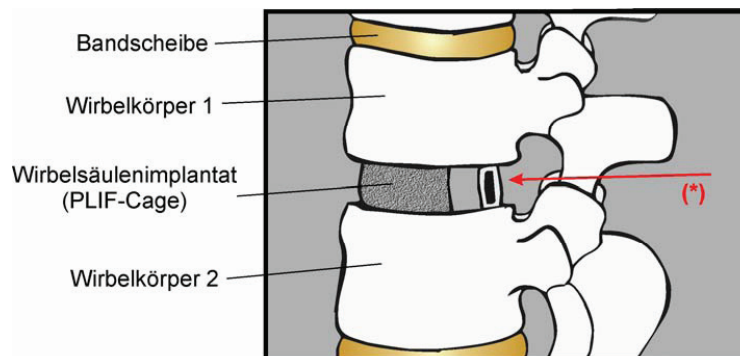


Abbildung 3.7: Prinzip des Cage-Implantats als Abstandhalter und zur Fixierung benachbarter Wirbelkörper bei komplettem Ersatz der Bandscheibe, PLIF = Posterior lumbar interbody fusion, Positionierung ausgehend vom Rücken des Patienten (*).

Zahnimplantat

In der Regel besitzen Zahnimplantate ein selbstschneidendes Gewinde, mit dem der Zahnarzt das Implantat in ein vorgebohrtes Loch im Kieferknochen einschrauben kann. Auf dem im Knochen verankerten Implantat wird über ein Gewinde eine Konstruktion fixiert, auf die der künstliche Zahn aufgesteckt wird (**Abbildung 3.8**). Bei Patienten mit fortschreitender Knochenresorption kann der Fall eintreten, dass nicht mehr genügend Knochensubstanz für eine zuverlässige Schraubfixierung des Implantats zur Verfügung steht. Als Alternative bieten sich deshalb zylindrische Implantate an, die sich relativ einfach in die vorgebohrte Stelle mittels „Press-fit“ einsetzen lassen [Sto98]. Zur Erhöhung der Stabilität wird eine offenporöse Implantatoberfläche als vorteilhaft diskutiert, in die der Knochen einwachsen und somit das Implantat zusätzlich stabilisieren kann. Aufgrund der zusätzlichen Verankerung kann die Länge des Implantats bei gleicher Stabilität verringert werden [Tri03].

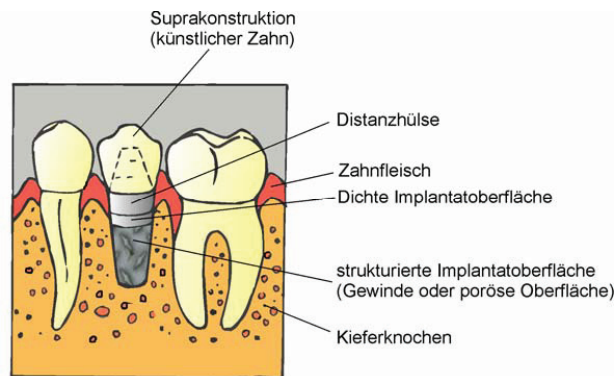


Abbildung 3.8: Prinzipieller Aufbau eines Zahnimplantats mit Suprakonstruktion als Trägerstruktur des künstlichen Zahns.

Die Platzhaltermethode besitzt ein hohes Potential zur Herstellung von Zahnimplantaten mit einer offenporösen Oberfläche. Für Vorversuche wurde mit der zu Beginn des Kapitels beschriebenen Methode ein in der Porosität gradiertes Halbzeug hergestellt und der Zahnimplantat-Prototyp durch Funkenerosion herausgeschnitten. Auf diese Weise lag im Bereich der Krafteinleitung eine durchgehende Porosität vor. Der Durchmesser des zylinderförmigen Implantats war $D = 6 \text{ mm}$, die Gesamtlänge $L_{\text{gesamt}} = 13 \text{ mm}$ sowie die Länge des durchgehend porösen Bereichs $L_{\text{porös}} = 9 \text{ mm}$. Ein weiterer Vorversuch war die Herstellung eines Implantat-Prototypen, bei dem auf einen aus massivem Titan hergestellten Kern eine poröse Außenschicht aufgedruckt, der Platzhalter entfernt und das gesamte Implantat bei 1300°C gesintert wurde. Das Implantat hatte einen Durchmesser von $D = 6 \text{ mm}$ und eine Länge von $L = 13 \text{ mm}$, die poröse Beschichtung des Kerns hatte eine Wandstärke von 1 mm . Bei der später diskutierten mechanischen Charakterisierung beider Prototypen zeigte sich, dass bei Zahnimplantaten aufgrund des geringen Implantatquerschnitts (Größenordnung $3 - 5 \text{ mm}$) eine durchgehende Porosität nicht geeignet ist, um die beim Kauen auftretenden Kräfte langfristig zu ertragen. Aus diesem Grund wurde im Folgenden die Platzhaltermethode dahingehend modifiziert, eine poröse Beschichtung auf einen massiven, konventionell gefertigten Ti-Implantatkern (Ti grade 2) aufzubringen. **Abbildung 3.9** stellt die beiden favorisierten Lösungsansätze schematisch dar. In beiden Fällen wurde zuerst eine Titanhülse mit einer porö-

sen Außenbeschichtung hergestellt, die anschließend mit dem Titankern auf zwei unterschiedliche Arten (Gegenverschraubung, Press-fit) verbunden wurde [Sch07, Sch09].

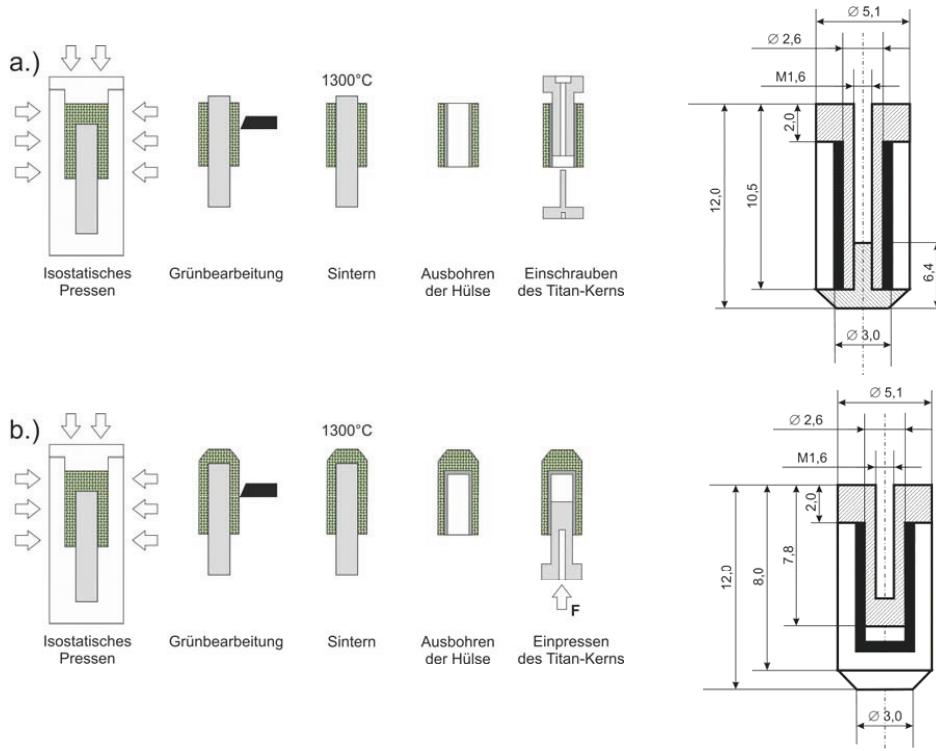


Abbildung 3.9: Schematische Darstellung der beiden Herstellvarianten sowie die Abmessungen der Zahnimplantate [Sch07] **a.)** Verfahren 1 – Fügen durch Gegenverschraubung **b.)** Verfahren 2 – Fügen durch Einpressen (Press-fit).

Zur Herstellung der Hülse wurde eine Titanpulver-Platzhalter-Mischung (Verhältnis 30:70) mit 400 MPa isostatisch auf einen Titanstift mit den Abmessungen $D = 3 \text{ mm}$ und $H = 30 \text{ mm}$ kaltisostatisch aufgepresst. Aufgrund der geringen Dicke der porösen Beschichtung von lediglich 1,05 mm im endgesinterten Zustand wurde zur Einstellung der Porengröße die feinere Platzhalterfraktion 125 – 250 μm verwendet. Entsprechend wurden 4 – 7 Porenlagen realisiert. Um ein Verdrehen der aufgepressten Schicht auf dem Titanstift bei der späteren Grünbearbeitung zu vermeiden, wurden im Bereich der Schicht durch Feilen 3 Flächen in den Umfang eingebracht. Für das kaltisostatische Pressen wurde der Titanstift in eine speziell geformte Kautschukform gesteckt, die Titanpulver-Platzhalter-Mischung in die verbleibende Kavität gefüllt und mit einem Druck von 400 MPa aufgepresst. Es folgte die endkonturnahe Grünbearbeitung der Schicht auf einer Drehbank. Hierbei wurde das unbeschichtete Ende des Titanstifts in der Drehbank eingespannt. Danach wurde der Platzhalter ausgetrieben und das Halbzug bei 1300°C, 3 h gesintert. Das unbeschichtete Ende des Titanstifts wurde abgedreht und der Titanstift so ausgebohrt, dass eine Hülse mit poröser Titanbeschichtung entstand.

Als Verbindungstechnik wurde beim Lösungsansatz 1 (**Abbildung 3.9a**) der massive Titanstift, der bereits ein M1,6 Innengewinde enthielt, in die Hülse eingepresst und von der gegenüberliegenden Seite mit einer Schraube fixiert. Der Kopf der Schraube wurde im Anschluss

auf der Drehbank konusförmig bearbeitet und die Oberflächenrauigkeit durch Sandstrahlen erhöht. Beim Lösungsansatz 2 (**Abbildung 3.9b**) wurde beim kaltisostatischen Pressen eine umlaufende poröse Beschichtung auf der Hülse erzeugt. In die Bohrung der Hülse wurde wiederum der massive Titankern durch eine Pressverbindung fixiert. Von beiden Varianten wurden jeweils 5 Zahnimplantat-Prototypen gefertigt. Beim Lösungsansatz 2 wurde zusätzlich bei zwei Prototypen eine stabile Verbindung zwischen dem Kopf des Titankerns und der porösen Beschichtung durch Elektronenstrahl-Schweißen im Vakuum erzeugt. Das Elektronenstrahl-Schweißen wurde in der Zentalabteilung Technologie der Forschungszentrum Jülich GmbH durchgeführt. An den Zahnimplantat-Prototypen wurde die Ermüdungsfestigkeit gemäß der ISO-Norm 14801 ermittelt.

3.2 Endkonturnahe Formgebung von porösem Titan durch Metallpulver-Spritzguss (Metal Injection Moulding MIM)

Ausgangspulver und Mischungsverhältnisse

Titan-Pulver

Für den Metallpulver-Spritzguss werden aufgrund ihrer guten Fließfähigkeit bevorzugt sphärische Pulver [Ger97]. Weiterhin sind generell eher kleine Partikelgrößen bevorzugt, da diese ein besseres Formfüllungsvermögen und aufgrund der großen spezifischen Oberfläche eine höhere Sinteraktivität zeigen. In der vorliegenden Arbeit wurde ein gasverdüstes Titan-Pulver der Fa. TLS verwendet, dessen spezifische Eigenschaften in **Tabelle 3.4** zusammengefasst sind. **Abbildung 3.10** zeigt die Morphologie des Pulvers. Auffällig ist der relativ große Feinanteil sowie die vereinzelt auftretende Anhaftung feiner Pulverpartikel auf der Oberfläche der größeren Partikel (sog. Satellitenbildung). Dies kann im ungünstigen Fall die Gründichte der Spritzgussbauteile verschlechtern.

Tabelle 3.4: Titan-Ausgangspulver, hergestellt durch Gasverdüsen (Hersteller TLS, Bitterfeld).

Bezeichnung	Batch	Partikelgröße [µm]			Verunreinigungen [Gew. %]			Relevante Literatur
		d ₁₀	d ₅₀	d ₉₀	O	C	N	
Ti-TLS01	TLS 1073/1	7,9	19,5	37,3	0,180	0,010	0,001	[Köh09, Cys11]

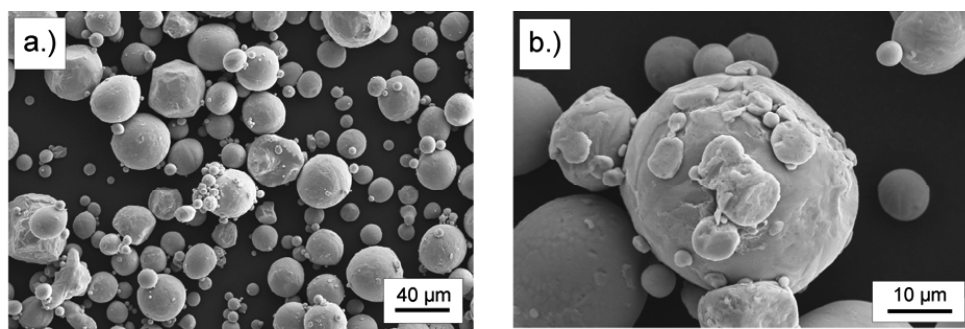


Abbildung 3.10: Morphologie des über Gasverdüsen hergestellten Titanpulvers **a.)** Übersicht **b.)** Detail.

Platzhalter NaCl

Für den Metallpulver-Spritzguss ist der etablierte Platzhalterwerkstoff Ammoniumhydrogenkarbonat ungeeignet, da er sich bereits bei der Herstellung des Feedstocks aufgrund der dabei üblichen Verarbeitungstemperaturen oberhalb von 100°C zersetzen würde. Als Alternative wurde deshalb Kochsalz NaCl als Platzhalterwerkstoff ausgewählt [Nel02]. NaCl besitzt eine hohe thermische Stabilität (Schmelzpunkt 801°C) in Verbindung mit einer ausreichenden mechanischen Stabilität, so dass die Platzhalterpartikel beim Spritzgussprozess nicht zerstört werden. In der vorliegenden Studie wurden zwei unterschiedliche Platzhalterchargen verwendet. **Abbildung 3.11** zeigt die Morphologie der NaCl-Platzhalterfraktionen 125-250 µm und 355-500 µm, die aus dem von der Fa. KMF, Lohmar gelieferten Batch durch Sieben abgetrennt wurde. Der Platzhalter NaCl zeichnet sich weiterhin durch seine gute Löslichkeit in Wasser (358 g/l bei 20°C) aus, was die Grundlage für die Entfernung des Platzhalters durch Lösen im Wasserbad ist. **Tabelle 3.5** fasst die charakteristischen Kennwerte zusammen.

Tabelle 3.5: Spezifische Eigenschaften der verwendeten Platzhalterfraktionen. Die Fraktionierung erfolgte im Siebturm.

Bezeichnung	Batch	Partikelgröße [µm]			Platzhalterform	Relevante Literatur
		d ₁₀	d ₅₀	d ₉₀		
NaCl01	KMF08-434	114	191	322	kubisch	[Köh09, Cys11]
NaCl02	KMF08-434	172	348	612	kubisch	[Köh09, Cys11]

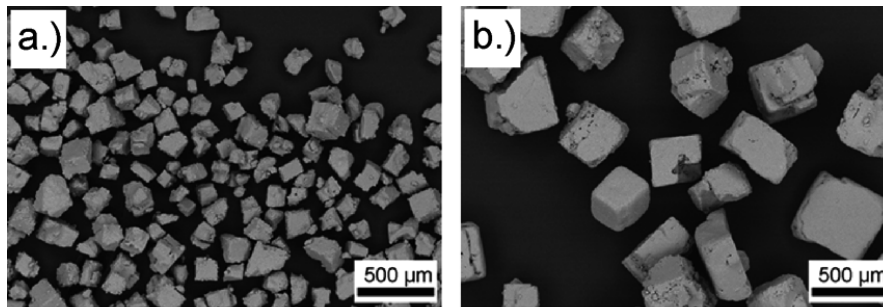


Abbildung 3.11: Morphologie des verwendeten Platzhalterwerkstoffs NaCl a.) Fraktion 125-250 µm (NaCl01) b.) Fraktion 355-500 µm (NaCl02).

NaCl-Partikel weisen aufgrund ihres kfz-Gitters bevorzugt eine kubische Form auf. Durch einen speziellen Verdünnungsprozess, der am EPFL, Lausanne entwickelt wurde, ist es jedoch auch möglich, NaCl in sphärischer Form herzustellen [Goo07]. Entsprechende NaCl-Partikel wurden ebenfalls zur Herstellung von hochporösen Formkörpern verwendet. Auf eine Darstellung der relevanten Ergebnisse wird jedoch in der vorliegenden Arbeit verzichtet. Es wird auf die entsprechende Literatur verwiesen [Köh09, Köh09a].

Mischungsverhältnisse

Eine Variation des Platzhaltergehalts erfolgte bisher lediglich für warmgepresste, zylindrische Formkörper. Hier wurde das Titanpulver-Platzhalter-Verhältnis zu 70:30, 50:50 und 30:70 [in Vol. %] variiert. Die Probenkörper dienten in erster Linie dazu, den Einfluss der Makroporosität auf die mechanischen Eigenschaften zu bestimmen. Für den MIM-Prozess wurde bisher einheitlich mit einem Titanpulver-Platzhalter-Verhältnis von 50:50 [in Vol. %] gearbeitet [Köh09, Cys11]. Derzeit wird auch beim MIM-Prozess an einer Erhöhung des Platzhaltergehalts auf bis zu 70 Vol. % gearbeitet.

Verfahrensschritte Metallpulver-Spritzguss

Herstellung der Spritzgussmasse (Feedstock)

Der erste Schritt des MIM-Prozesses ist die Herstellung einer homogenen Mischung aus dem Metallpulver und dem Bindersystem, dem sog. Feedstock. Die Fließfähigkeit des Feedstocks ist entscheidend für die erfolgreiche Durchführung des Spritzgussprozesses. Sie wird entscheidend durch die Rheologie des Bindersystems, die Benetzbarkeit der Metallpulver mit dem Bindersystem sowie den Feststoffanteil beeinflusst. Eine besondere Herausforderung an die Feedstockeigenschaften besteht, wenn zur Realisierung einer definierten Makroporosität auch noch ein Platzhalterwerkstoff gleichmäßig eingebracht werden soll. Letzteres stellt hohe Anforderungen an das Bindersystem, da sich der Platzhalter und das Metallpulver in ihrer Größe deutlich unterscheiden (Faktor 6 – 25). Das Bindersystem muss sicherstellen, dass beim Spritzgussprozess keine Entmischung von Pulver und Binder auftritt und dass keine Segregation der Pulverpartikel stattfindet. Zusätzlich muss das Bindersystem die Reibung zwischen den Partikeln und die Partikel-Wand-Reibung herabsetzen, um ein Verblocken der Pulverpartikel in der Spritzgussanlage zu vermeiden und eine gleichmäßige Füllung der Kavität des Spritzgusswerkzeugs zu gewährleisten. Weiterhin darf das Bindersystem mit den Platzhalterpartikeln keine chemische Wechselwirkung eingehen.

Zur Realisierung dieses Anforderungsprofils bestehen Bindersysteme in der Regel aus mindestens zwei Komponenten [Ger97]. Die erste Komponente (sog. mobile Komponente) umhüllt die Pulverpartikel und wirkt als Schmiermittel an den Kontaktstellen zu anderen Pulverpartikeln sowie zur Wand des Spritzgusswerkzeugs. Auf diese Weise wird die Partikel-Partikel- sowie die Partikel-Wand-Reibung herabgesetzt. Für die erste Komponente werden in der Regel kurzkettige Polymere geringer Viskosität eingesetzt, die untereinander eine geringe Tendenz zum Verhaken haben [Nyb98]. Um die Anbindung der ersten Komponente an die Pulverpartikel zu verbessern, werden häufig Haftvermittler eingesetzt, die die Benetzung verbessern. Ein typischer Vertreter hierfür ist Stearinsäure. Die zweite Komponente (sog. immobile Komponente) füllt den Zwischenraum zwischen den Pulverpartikeln aus und ist für die Einstellung des Fließverhaltens des Feedstocks verantwortlich. Zum Einsatz kommen langkettigere Polymere, die sich leichter Verhaken und so eine höhere Kraft für eine gegenseitige Relativbewegung erfordern. Die Folge ist eine höhere Viskosität [Ger97]. Der ideale Binderanteil ist erreicht, wenn alle Zwischenräume zwischen den Pulverpartikeln mit Binder gefüllt sind. Ein zu hoher Binderanteil führt zu einer niedrigen Packungsdichte der Pulverpartikel im gespritzten Bauteil, ein niedriger Binderanteil führt zur Bildung von Hohlräumen im gespritzten Bauteil. **Abbildung 3.12** skizziert den schematischen Aufbau eines Feedstocks mit Platzhalterpartikeln.

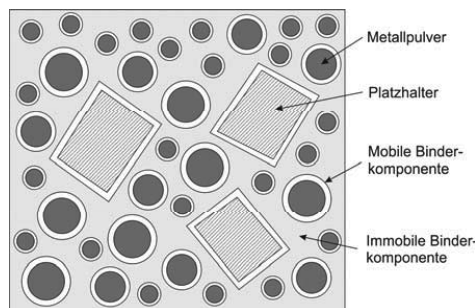


Abbildung 3.12: Schematischer Aufbau eines Feedstocks mit Platzhalterpartikeln in Anlehnung an die Arbeit von German [Ger97, Köh09].

In der vorliegenden Arbeit wurde ein neues Bindersystem entwickelt, das auf die speziellen Anforderungen des Zwei-Komponenten-Spritzgussprozesses sowie die Anwendung von Platzhalterpartikeln angepasst war. Ausgangspunkt der Entwicklungen war das langjährig am Institut eingesetzte Bindersystem (hier bezeichnet als BS00), das Anfang der 1990er Jahre für die Verarbeitung von Superlegierungspulvern entwickelt wurde [Dro93, Fue94] und auch von Krone [Kro05] und Köhl [Köh09] für die pulvermetallurgische Herstellung von NiTi-Bauteilen verwendet wurde (siehe **Kapitel 3.3**). Im Verlauf der vorliegenden Arbeit zeigte sich, dass dieses System für die besonderen Anforderungen des Zwei-Komponenten-Spritzgusses nur bedingt geeignet war, da es aufgrund der sehr geringen Viskosität im Bereich von Querschnittsverengungen des Spritzgusskanals und an Umlenkungen der vertikalen Spritzeinheit zu einem Abscheren des Binders vom Pulver kam. Die Folge war ein Verblocken der Anlage durch die verbleibenden Metallpulverpartikel. Weiterhin bestand das Bestreben, den für eine industrielle Fertigung unattraktiven Wickprozess zur Entfernung der ersten Binderkomponente durch die in der Industrie etablierte Lösungsmittelextraktion zu ersetzen. Eine für die Arbeit wichtige Randbedingung war zudem die Eignung des Bindersystems für den Einsatz des Platzhalters NaCl, der ebenfalls in einem Lösungsmittelbad (Wasser) entfernt werden sollte. **Tabelle 3.6** fasst die in der Arbeit verwendeten Ausgangsstoffe der Bindersysteme zusammen. Bei der Auswahl der Binderkomponenten wurde darauf geachtet, sauerstoffarme bzw. sauerstofffreie Polymere zu verwenden, um das für Titanwerkstoffe kritische Risiko der Aufnahme von Sauerstoff bei der Prozessführung zu minimieren. Die in der Literatur für den Metallpulver-Spritzguss von Titan und TiAl6V4-Legierungen bevorzugt eingesetzten Bindersysteme basieren auf ähnlichen Ausgangswerkstoffen [Aus05, Fer09]. Die Eignung dieser Bindersysteme für den Metallpulver-Spritzguss mit Platzhalterwerkstoffen wurde bisher jedoch noch nicht untersucht.

In der vorliegenden Arbeit wurde bei der Entwicklung des neuen Bindersystems folgende Strategie verfolgt. Zuerst wurden im etablierten Bindersystem BS00 die beiden Komponenten gezielt durch Paraffin und Polyethylene unterschiedlicher Kettenlängen ersetzt, wobei das Mischungsverhältnis konstant gehalten wurde. Aus den Bindersystemen wurden Spritzgussmassen mit Titanpulvern hergestellt, aus denen über das Warmpressen einfache Probenkörper (Zylinder) hergestellt wurden. Hierbei wurden die in früheren Arbeiten verwendeten Feststoffgehalte übernommen [Kro05, Köh09]. Die zweikomponentigen Spritzgussmassen dienten zur Ermittlung der wesentlichen Entbinderungsparameter sowie zum Nachweis der prinzipiellen Eignung der Bindersysteme in Verbindung mit Titanpulvern und NaCl-Platzhaltern. Es zeigte sich jedoch, dass für die Übertragung dieser Bindersysteme auf den Zwei-Komponenten-Spritzgussprozess weitere Entwicklungsschritte notwendig waren, um den Feststoffgehalt weiter zu optimieren.

Grundlegende Binderentwicklung

Wie bereits beschrieben, diente das etablierte Bindersystem BS00 als Ausgangspunkt der Entwicklungen. Zuerst wurde die erste Komponente des Bindersystems BS00, Licowax C, durch Paraffin ersetzt, wodurch die Möglichkeit der Lösungsmittelextraktion gegeben war. Im Anschluss wurde das sehr niedrig viskose PE520 durch langkettigere Polyethylen-Qualitäten (PE190, Hostalen GA7260G, **Tabelle 3.7**) ersetzt, um die Viskosität gezielt zu erhöhen. Bei allen Systemen BS00 bis BS03 wurde das Verhältnis der ersten zur zweiten Binderkomponente mit 60:40 [in Vol. %] konstant gehalten.

Tabelle 3.6: Ausgangsstoffe zur Herstellung der in dieser Arbeit entwickelten zwei- bzw. dreikomponentigen Bindersysteme [Cys11a].

Komponente	Hersteller	chemische Formel	Dichte* [g/cm ³]	Schmelzpunkt [°C]	Viskosität** [Pa·s]
Licowax C (Polyamidwachs)	Clariant AG	$(CH_3(CH_2)_{16}CONHCH_2)_2$	1,00	139 – 144***	0,012
Paraffin 65	Sigma- Aldrich	$(C_2H_4)_n$ n ~ 18 - 45	1,01	> 65***	0,002
Stearinsäure	Merck	$C_{17}H_{35}COOH$	0,94	69°C	0,005
PE520 (niedrig viskos)	Clariant AG	$(C_2H_4)_n$ n ~ 200	0,92 – 0,94	117 - 123***	0,62
PE190 (mittelviskos)	Clariant AG	$(C_2H_4)_n$ n ~ 1000	0,95 – 0,97	132 – 138***	14,9
Hostalen GA7260G (hochviskos)	Basell	$(C_2H_4)_n$ n ~ 4500	0,96	133	308

* Dichte bei 23°C, ** Viskosität bei 150°C, Scherrate 100 s⁻¹, gemessen im Platte-Platte Rotationsviskosimeter,

*** Herstellerangaben

Tabelle 3.7: In dieser Arbeit untersuchte zweikomponentige Bindersysteme [Cys11, Cys11a]. Das System BS00 ist das am Institut langjährig etablierte Bindersystem [Dro93, Fue94, Kro05, Köh09].

Bindersystem	1. Komponente [Vol. %]	2. Komponente [Vol. %]	Viskosität* [Pa·s]
BS00	60 % Licowax C	40 % PE520	0,15
BS01	60 % Paraffin	40 % PE520	0,04
BS02	60 % Paraffin	40 % PE190	0,53
BS03	60 % Paraffin	40 % Hostalen	12,40

* Viskosität bei 150°C, Scherrate 100 s⁻¹, Platte-Platte Rotationsviskosimeter

Aus den vier Bindersystemen wurden mit dem Titanpulver Ti-TLS01 Spritzgussmassen hergestellt (**Tabelle 3.8**). Die Feststoffgehalte lagen wie bereits erwähnt in Anlehnung an frühere Arbeiten bei 68 Vol. % [Kro05] für die Feedstocks ohne Platzhalter bzw. bei 75 Vol.% für die Feedstocks mit Platzhalter [Köh09]. Der höhere Feststoffgehalt im letzteren Fall liegt in der bimodalen Partikelgrößenverteilung begründet. Bei den Feedstocks mit Platzhalter wurde das Verhältnis Titanpulver/Platzhalter mit 50/50 (in Vol.%) konstant gehalten. Die Feedstocks wurden in einem beheizbaren Schaufelknetter der Fa. IKA-Werke, Staufen (Typ HDK-T) angemischt und bis zum Erreichen einer ausreichenden Homogenität für mindestens 2h geknetet. Die Binderkomponenten und das Pulver wurden in den entsprechenden Verhältnissen als Einzelkomponenten in den Knetter gefüllt und im Anschluss bei 150°C unter Aufschmelzen der Binderkomponenten homogenisiert. Die Feedstocks wurden aus der Kammer des Kneters entfernt und von Hand in einem Mörser zerkleinert. Die resultierenden Bruchstücke wurden in einer Schneidmühle der Fa. Wanner Technik GmbH, Wertheim granuliert. Im Anschluss wurden aus den Feedstocks BS01 bis BS03 zylinderförmige Probenkörper durch das weiter unten beschriebene Warmpressen hergestellt, an denen die Entbinderung, die Platzhalterentfernung, das Sinterverhalten sowie die resultierenden Verunreinigungsgehalte nach der Sinterung charakterisiert wurden.

Tabelle 3.8: Feedstocks aus den Bindersystemen BS00 – BS03 ohne und mit Platzhalter [Cys11]. Als Ausgangspulver dienten Ti-TLS01 und NaCl02 (Fraktion 355 – 500 µm).

Feedstock	Zusammensetzung [Vol. %]			Verarbeitung
	Titanpulver	Platzhalter NaCl	Binder	
Ti-TLS01-BS00	68	-	32	Warmpressen
Ti-TLS01-BS01	68	-	32	Warmpressen
Ti-TLS01-BS02	68	-	32	Warmpressen
Ti-TLS01-BS03	68	-	32	Warmpressen
Ti-TLS01-BS00-NaCl02-50	37,5	37,5	25	Warmpressen
Ti-TLS01-BS01-NaCl02-50	37,5	37,5	25	Warmpressen
Ti-TLS01-BS02-NaCl02-50	37,5	37,5	25	Warmpressen
Ti-TLS01-BS03-NaCl02-50	37,5	37,5	25	Warmpressen

Herstellung von Spritzgussmassen für den Zwei-Komponenten-Spritzguss

Eine direkte Charakterisierung der aus den Bindersystemen BS00 – BS03 hergestellten Feedstocks im Kapillarkviskosimeter sowie eine Verarbeitung auf der Zwei-Komponenten-Spritzgussanlage schlug fehl, da es bei den Feedstocks aus den niedrigviskosen Bindersystemen BS00 – BS02 zu einer Separation von Binder und Pulver kam. Am aussichtsreichsten verhielt sich das System BS03, jedoch kam es hier zu einem Verblocken der Anlagen vermutlich aufgrund des zu hohen Feststoffanteils. Aus diesem Grund wurden in einer zusätzlichen Versuchsreihe der Feststoffanteil und die Viskosität der beiden aussichtsreichsten Feedstocks Ti-TLS01-BS03 und Ti-TLS01-BS03-NaCl02-50 weiter optimiert. Ausgangspunkt war eine grundlegende Studie, in der der Einfluss des Feststoffgehalts auf den Viskositätsverlauf mit dem Kapillarkviskosimeter untersucht wurde. Hierbei wurde der Feststoffgehalt zwischen 50 und 75 Vol. % variiert. Zusätzlich wurde sowohl die erste als auch die zweite Binderkomponente partiell durch Stearinsäure (jeweils 5 Vol. %) ersetzt (**Tabelle 3.9**), die als Schmiermittel wirkt und so bei vorgegebenem Feststoffgehalt die Viskosität erniedrigt. Auf diese Weise kann der kritische Feststoffgehalt in gewissen Grenzen weiter erhöht werden, ohne dass es zu einem Anstieg der Viskosität und einem Verblocken der Anlage kommt. Die Stearinsäure wurde jeweils nach der Homogenisierung der übrigen Feedstock-Komponenten in den Knetter zugegeben. Die resultierenden Bindersysteme werden im Folgenden mit BS04 und BS05 bezeichnet. Da bei der Messung im Kapillarkviskosimeter größere Mengen an Pulver verbraucht werden, wurde diese Versuchsreihe mit einem billigeren FeCr-Pulver durchgeführt, das eine ähnliche Partikelgrößenverteilung aufwies. Auf eine detaillierte Beschreibung dieser Studie wird an dieser Stelle verzichtet und auf die Arbeit von Cysne Barbosa verwiesen [Cys11]. Wesentliches Ergebnis der Optimierung war die Übertragung der Ergebnisse auf Titanpulver in Form der beiden Feedstocks Ti-TLS01-BS04 (Titanpulver) sowie Ti-TLS01-BS05-NaCl02-50 (Titan-Platzhalter-Mischung). Diese Feedstocks wurden für die Realisierung des Wirbelsäulenimplantats durch Zwei-Komponenten-Spritzguss verwendet (**Tabelle 3.10**). Ein Vergleich der Klopfdichten des reinen Titanpulvers (Ti-TLS01: 65 % der theoretischen Dichte) und der Titanpulver-Platzhaltermischung mit 50 Vol.% Platzhalter (Ti-TLS01-NaCl02-50: 73 % der theoretischen Dichte) zeigt, dass der optimierte Binderanteil geringfügig höher liegt als das freie Volumen zwischen den Pulverteilchen. Die Feedstocks wurden entsprechend den obengenannten Feedstocks in dem beheizbaren Hochleistungsschaufelknetter angemischt und für 2 h geknetet. Die Homogenisierung erfolgte wiederum bei 150°C. Vor dem Einfüllen in die 2C-MIM-Anlage wurde der Feedstock wie beschrieben granuliert.

Tabelle 3.9: Dreikomponentige Bindersysteme BS04 und BS05: Partieller Ersatz der Hauptbinderbestandteile durch Stearinsäure [Cys11, Cys11a].

Bindersystem	1. Komponente [Vol. %]	2. Komponente [Vol. %]	3. Komponente [Vol. %]	Viskosität* [Pa·s]
BS04	55 % Paraffin	40 % Hostalen	5 % Stearinsäure	18,5
BS05	60 % Paraffin	35 % Hostalen	5 % Stearinsäure	10,7

* Viskosität bei 150°C, Scherrate 100 s⁻¹, Platte-Platte Rotationsviskosimeter

Tabelle 3.10: Feedstocks mit optimiertem Feststoffgehalt aus den Bindersystemen BS04 und BS05 ohne und mit Platzhalter [Cys11]. Als Ausgangspulver dienten Ti-TLS01 und NaCl02 (Fraktion 355 – 500 µm).

Feedstock	Zusammensetzung [Vol. %]			Verarbeitung
	Titanpulver	Platzhalter NaCl	Binder	
Ti-TLS01-BS04	64	-	36	MIM
Ti- TLS01-BS04- NaCl02-50	34	34	32	MIM
Ti- TLS01-BS05- NaCl02-50	36	36	28	MIM

Spritzgussprozess

Die Entwicklung des Spritzgussprozesses erfolgte zu Beginn der Arbeit auf einer Anlage der Fa. Arburg (Typ MD270 – 440/140), die 2007 durch die im folgenden Kapitel beschriebene Zwei-Komponenten-Spritzgussanlage (Fa. Arburg, Typ Allrounder 370U 700 – 100/100) ersetzt wurde. Im Folgenden sind die wesentlichen Spritzgussparameter aufgeführt:

- Schneckenumfangsgeschwindigkeit
- Temperatur des Zylinders
- Temperatur des Werkzeugs
- Dosiervolumen
- Dekompressionsvolumen
- Einspritzgeschwindigkeit
- Einspritzzeit
- Einspritzdruck
- Nachdruck (Kompressionsdruck)

Der klassische Spritzgussprozess läuft wie folgt ab. Das Feedstock-Granulat wird über einen Trichter in die Schnecke gefüllt, die das Granulat zur Düse fördert. Das Granulat durchläuft vier unabhängig voneinander regelbare Heizzonen und wird bis zum Aufschmelzen schrittweise erwärmt. Die Masse gelangt zur ebenfalls beheizten Düse. Die dort gewählte Temperatur entspricht der Einspritztemperatur. Das Einspritzvolumen wird durch die Position der Schnecke im Zylinder definiert (**Abbildung 3.13**). Es setzt sich zusammen aus dem Dosiervolumen und dem Dekompressionsvolumen. Das Dosiervolumen umfasst die Feedstockmasse, die von der Schnecke unter Druck zur Düse gefördert wird. Vor dem Einspritzvorgang wird die Schnecke zurückgezogen. Das so entstehende Dekompressionsvolumen dient dem definierten Aufdosieren der Masse. Im Anschluss wird der Feedstock durch eine horizontale Vorwärtsbewegung der Schnecke in die Kavität der Spritzgussform gedrückt. Die Schneckenbewegung definiert die Einspritzgeschwindigkeit und die Einspritzzeit. An der Anlage können nacheinander fünf unabhängige Einspritzgeschwindigkeiten programmiert werden, was zur Füllung komplex geformter Bauteilkavitäten von Vorteil sein kann. Beim Einspritzen der Masse verhindert ein mit der Schnecke bewegter Sperring einen Rückstrom der Masse in den Zylinder. Mit der Bewegung der Masse baut sich der Einspritzdruck auf, der im Wesentlichen zur Überwindung der Partikel-Partikel- bzw. Partikel-Wand-Reibung dient. Nach der Form-

füllung wird über die Schnecke der Nachdruck aufgebracht. Dieser dient dazu, die Volumenabnahme bei der Erstarrung des Binders auszugleichen und so einer Rissbildung im Bauteil entgegenzuwirken. Der Nachdruck ist ebenfalls in bis zu zehn Stufen mit definierten Haltezeiten regelbar. Zur Kontrolle des Erstarrungsvorgangs wird der Forminnendruck über einen Drucksensor im Spritzgusswerkzeug gemessen. Eine weitere wichtige Kenngröße für den Spritzgussprozess ist die Werkzeugtemperatur, die über ein mit Öl beheiztes Umwälzthermostat geregelt wird. Für die Verarbeitung teurer Ausgangspulver wie z.B. NiTi ist zu beachten, dass für den Betrieb der verwendeten Anlage eine Feedstockmenge benötigt wird, die in etwa 1 kg Ausgangspulver entspricht. Aus diesem Grund wurden in der Arbeit grundlegende Studien zur Optimierung der Verfahrenstechnik (Entbinderung, Platzhalterentfernung, Sintertemperatur) an warmgepressten Proben durchgeführt. In diesem Fall sind 50 g Pulver ausreichend, um eine Probenserie herzustellen.

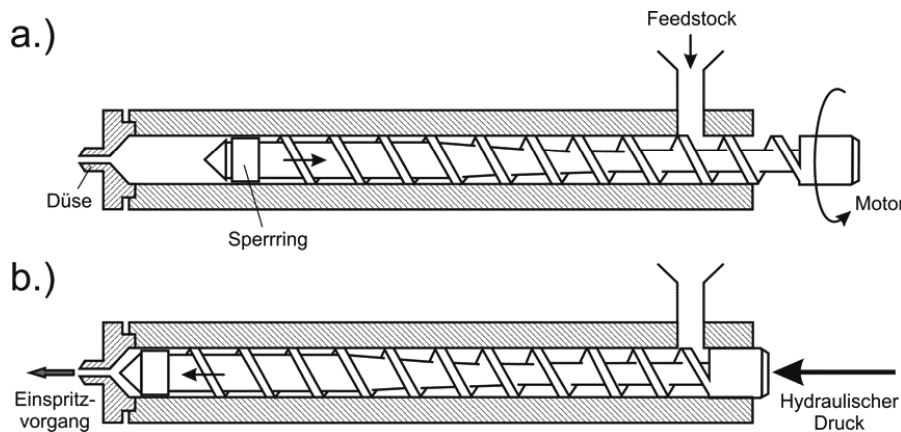


Abbildung 3.13: Einspritzvorgang beim MIM-Prozess **a.)** Aufdosieren der Masse, Rotation und Zurückziehen der Schnecke **b.)** Einspritzen der Masse, Vorwärtsbewegung der Schnecke ohne Rotation [Ger97].

Zwei-Komponenten-Spritzguss (2C-MIM)

Der Zwei-Komponenten-Spritzgussprozess (Two-Component-Metal Injection Moulding 2C-MIM) ist im Bereich der Pulvermetallurgie ein relativ neues Verfahren, das sich wie das reine MIM-Verfahren aus der Kunststoffformgebung ableitet [Loi03]. Das Verfahren ermöglicht die endkonturnahe Formgebung von Bauteilen in einem Verfahrensschritt, in denen verschiedene Werkstoffe oder Bereiche mit unterschiedlichen Werkstoffeigenschaften kombiniert werden [Hea03, Bau07, Har07]. Das in der vorliegenden Arbeit realisierte Wirbelsäulenimplantat, das hochporöse und dichte Bereiche aufweist, ist ein gutes Demonstrationsobjekt, um die Machbarkeit der Technik zu demonstrieren.

Die Versuche wurden mit der bereits erwähnten Zwei-Komponenten-Spritzgussanlage der Fa. Arburg (Typ Allrounder 370U 700 – 100/100) durchgeführt. Die Anlage weist eine horizontale sowie eine vertikale Einspritzeinheit auf. Erste Vorversuche zur Herstellung von Bauteilen mit einer Gradierung der Porosität wurden in einer konventionellen zylindrischen Spritzgussform mit Einlegeteilen durchgeführt (sog. 2C-Insertion Moulding). Hierzu wurde das Einlegeteil in die Spritzgussform eingebracht und der erste Feedstock verspritzt. Danach wurden das Spritzgussteil sowie das Einlegeteil aus der Form entnommen. Das Spritzgussteil wurde in umgekehrter Richtung wieder in die Form eingesetzt. Im Anschluss wurde die zweite Masse

eingespritzt, die Platzhalterpartikel enthielt. Für die endkonturnahe Formgebung des Wirbelsäulenimplantats wurde ein Werkzeug konzipiert, in dem durch eine automatisierte Bewegung eines Schiebers nacheinander zwei Kavitäten erzeugt werden, in die die unterschiedlichen Spritzgussmassen injiziert wurden. Die Geometrie des Implantats wird später im Kapitel dargestellt. **Tabelle 3.11** stellt vorausgreifend die Spritzgussparameter dar, die zur Herstellung des gradierten Wirbelsäulenimplantats verwendet wurden.

Tabelle 3.11: Optimierte Einspritzparameter für die Herstellung des Wirbelsäulenimplantats aus den Feedstocks Ti-TLS01-BS04 und Ti-TLS01-BS05-NaCl02-50 [Cys11].

	Dosieren		Temperatur						
Feedstock	Schnecken- umfangsge- schwindigkeit [U/min]	Dosier- volumen [cm³]	Massen- Dekompres- sionsvolumen [cm³]	Zone				Düse	Werkzeug [°C]
				1 [°C]	2 [°C]	3 [°C]	4 [°C]	5 [°C]	
Ti-TLS01-BS04	5	6,75	0,5	60	120	130	138	140	50
Ti-TLS01-BS05- NaCl02-50	5	4,15	0,5	60	120	130	138	140	50

Einspritzen		Nachdruck				
		Druck				Haltezeit gesamt
Druck [bar]	Zeit [s]	1 [bar]	2 [bar]	3 [bar]	4 [bar]	
800	1,5	800	650	500	100	3,6
800	1,5	800	650	500	100	3,6

Warmpressen

Wie bereits erwähnt bietet das Warmpressen die Möglichkeit, mit vergleichsweise geringen Feedstock-Volumina Bauteile herzustellen, an denen die Entbinderung, das Sinterverhalten, die Werkstoffeigenschaften sowie die Verunreinigungsgehalte nach dem Sintern charakterisiert werden können. Ein Nachteil des Verfahrens ist, dass nur relativ einfache Bauteilgeometrien (in der Regel Zylinder) hergestellt werden können. Weiterhin wird der Spritzgussprozess nur bedingt abgebildet, da der Feedstock nach dem Aufschmelzen des Binders weder umgelenkt noch durch eine Querschnittsverengung gedrückt wird. Aus diesem Grund ist es an warmgepressten Proben schwierig zu beurteilen, ob im Feedstock der Binder zum Abscheren vom Pulver neigt.

Beim Warmpressen wurde der Feedstock in eine beheizbare Matrize gefüllt, die unten mit einer dünnen Aluminium-Folie verschlossen war. Der Feedstock wurde aufgeschmolzen und mit einem Stempel in eine wassergekühlte Kavität gepresst, die sich direkt unter der beheizten Zone befand. Beim Pressvorgang wurde die Aluminium-Folie zerstört und musste nach der Entformung von der Oberfläche der Grünlinge abgekratzt werden. Eine detailliertere Beschreibung des Warmpressens findet sich bei Köhl [Köh09].

Das Warmpressen wurde in der vorliegenden Arbeit dazu benutzt, um mit geringem Aufwand den Platzhaltergehalt in Titan- und NiTi-Formkörpern zu variieren. Die verwendete Matrize (Hersteller Fa. Paul Otto Weber, Typ 10H) hatte einen Durchmesser von $D = 12$ mm. Die Matrizentemperatur zum Aufschmelzen der Feedstocks war einheitlich 145°C, die Haltezeit bis zum vollständigen Aufschmelzen war 120 s. Das Verdichten in der wassergekühlten

Pressform erfolgte mit 110 MPa. Nach einer Haltezeit von 30 s waren die Proben ausreichend abgekühlt, um sie zerstörungsfrei auspressen zu können. Alle nachfolgend beschriebenen Experimente wurden an warmgepressten Zylinderproben durchgeführt, die einen Durchmesser von $D = 12$ mm und eine Höhe von $H = 10$ mm hatten.

Entbinderung der ersten Binderkomponente

Die Entbinderung ist einer der kritischsten Schritte im Spritzgussprozess. Die Binderkomponenten müssen in einem kontinuierlichen Prozess aus dem Grünbauteil entfernt werden, ohne dass es zu einer Relativbewegung der Pulverteilchen kommt. Letzteres kann zu einer Verformung oder Zerstörung der Bauteile führen. Im Idealfall wird beim ersten Entbinderungsschritt eine durchgehend offene Porosität im Bauteil erzeugt, die optional die Entfernung des Platzhalters sowie die thermische Entbinderung der zweiten Binderkomponente ermöglicht.

Wicken: Bei dem wachsbasierten Bindersystem BS00 wurde die erste Binderkomponente durch Herausschmelzen entfernt [Kro05, Köh09, Cys11]. Dieser Prozess wird auch als Wicken bezeichnet. Die Bauteile waren hierzu in eine kapillaraktive Al_2O_3 -Pulverschüttung eingebettet, die durch Sieben auf eine Partikelgröße von 355 – 500 μm fraktioniert war. Das Herausschmelzen erfolgte bei den in der Arbeit untersuchten Probengeometrien in Anlehnung an die Ergebnisse der DSC-Messung bei 150°C und einer Haltezeit von 10 h an Luft. Das Wicken wurde in einem Umluftofen durchgeführt. Durch das Einbetten in den Wicksand wird das Bauteil beim Ausschmelzen des Binders stabilisiert. Nach dem Wicken mussten die Reste des anhaftenden Wicksands mit einem Skalpell entfernt werden, wobei die Oberfläche der Bauteile leicht geschädigt wurde. Bei Bauteilen mit größeren Querschnitten ist eine für die Bauteilgröße spezifische Anpassung der Haltezeit erforderlich, da die optimale Wickzeit neben der Oberflächenenergie und Viskosität des Binders, der Partikelgröße der Pulvermischung und dem Feststoffanteil auch von der Wandstärke der Bauteile abhängig ist.

Lösungsmittlextraktion: Bei den Paraffin-basierten Bindersystemen BS01 – BS05 wurde die erste Binderkomponente durch Lösungsmittlextraktion entfernt [Cys11]. Hierzu wurden die Bauteile für 10 h in einem n-Hexanbad gelagert, das auf einer Heizplatte positioniert war. Die Temperatur wurde zwischen 25 und 50°C variiert. Über dem Hexanbad befand sich eine Lösungsmittelfalle, in der das abgedampfte Hexan auskondensiert und in das Bad zurückgeführt wurde. In einer Studie wurde der Entbinderungsgrad als Funktion der Zeit sowie der Lösungsmitteltemperatur untersucht. Hierzu wurden die Proben nach unterschiedlichen Auslagerungszeiten aus dem Bad entnommen, im Umluftofen bei 50°C für 10 h getrocknet und anschließend mit einer Präzisionswaage gewogen. Bestimmt wurde der Binderverlust bezogen auf den Anfangsbindergehalt.

Lösen des Platzhalters NaCl im Wasserbad

Ähnlich der Entbinderung der ersten Binderkomponente ist das Lösen des Platzhalters NaCl vom Gehalt des Platzhalters, von der Temperatur sowie der zugehörigen Oberflächenspannung des Wassers abhängig. Die Entsalzungsversuche wurden an warmgepressten Proben durchgeführt, der Platzhaltergehalt wurde zu 30, 50 und 70 Vol. % variiert. Mit steigendem Platzhaltergehalt bildet sich ein durchgehendes Netzwerk sich berührender NaCl-Partikel aus, was den Abtransport des gelösten NaCl begünstigt. Gleichzeitig muss jedoch auch die zunehmende Menge an Platzhalter berücksichtigt werden, die aus der Probe entfernt werden muss. Das Lösen des Platzhalters erfolgte in einem über einen Rührfisch bewegten Wasserbad, das über eine Heizplatte temperiert war. Das Wasser wurde zweimal am Tag komplett ausgetauscht. Die Temperatur des Wasserbads wurde zwischen Raumtemperatur und 80°C variiert [Köh09]. Im Anschluss wurde einheitlich eine Temperatur von 60°C verwendet. Zur Ermittlung des Entsalzungsgrads wurden die Proben nach definierten Zeiten aus dem Bad

entnommen, im Umluftofen bei 50°C für 10 h getrocknet und mit einer Präzisionswaage gewogen.

Thermische Entbinderung und Sinterung

Nach dem Lösen des Platzhalters befinden sich noch Reste der zweiten Binderkomponente im Bauteil, die in erster Linie durch Kapillarkräfte an den Kontaktstellen zwischen den Pulverpartikeln gehalten werden und die Stabilität des Bauteils bis zum Einsetzen der beim Sintern ablaufenden Diffusionsprozesse gewährleisten [Ger97]. Die Entbinderung und Sinterung wurde in einem Ofen der Fa. Thermal Technology durchgeführt, der mit einer Entbinderungseinheit ausgestattet war. Hierbei handelte es sich um eine Molybdän-Kammer, die ein Auskondensieren des Binders an den wassergekühlten Ofenwänden verhinderte. Die Proben wurden für die Entbinderung und Sinterung auf einer Y_2O_3 -Unterlage gelagert, die sich zusätzlich in einem Al_2O_3 -Tiegel befand. Voruntersuchungen von Krone zeigten, dass Y_2O_3 im Kontakt mit Titan- und NiTi-Bauteilen zu den geringsten Wechselwirkungen führte [Kro05]. Vor dem Aufheizen wurde der Ofen auf einen Absolutdruck < 9 Pa evakuiert. Im Anschluss wurde die Molybdän-Kammer mit einem konstanten Argon-Strom von 10 l/min durchströmt und die Probe mit 1 K/min auf 500°C aufgeheizt. Die Haltezeit variierte je nach Bauteilgröße zwischen 0,5 und 2 h. Der thermisch zersetzte Restbinder wurde im Argon-Strom aus der Entbinderungskammer ausgetragen und außerhalb des Ofens in einer mit Vlies gefüllten Kühlfalle wieder abgeschieden.

Die Sinterung der über den Spritzgussprozess bzw. Warmpressen hergestellten Formkörper erfolgte im unmittelbaren Anschluss an die Entbinderung, ohne dass die Proben auf der Sinterunterlage bewegt wurden. Zur Reduzierung der Sauerstoff- und Kohlenstoff-Gehalts wurde der Al_2O_3 -Tiegel vor der Wärmebehandlung mit einer porösen Titan-Platte abgedeckt, die als Getter diente. Die Titan-Proben wurden bei 1200°C und 1300°C (Haltezeit jeweils 3h) im Hochvakuum ($< 10^{-3}$ Pa) gesintert [Cys11]. Die Aufheiz- und Abkühlrate war jeweils 5 K/min.

Geometrie der Prototypen

Vorversuche zum Zwei-Komponenten-Spritzguss

Für die Vorversuche wurde eine Variante des Zwei-Komponenten-Spritzguss angewendet, die bereits in der Literatur unter dem Namen Insertion-Injection-Moulding beschrieben wurde [Nis05]. Der Vorteil dieser Methode ist die Möglichkeit der Durchführung des Zwei-Komponenten-Spritzgusses an einer konventionellen MIM-Anlage. In einem zylinderförmigen Werkzeug, dessen Kavität eine Länge von $L = 28$ mm und einen Durchmesser von $D = 14$ mm aufwies, wurden in der Werkstatt des IEK-1 verschiedene Einlegeteile aus Edelstahl gefertigt. **Abbildung 3.14** zeigt exemplarisch eine der realisierten Bauteilgeometrien. Zuerst wurde die in **Abbildung 3.14a** gezeigte Kavität mit dem Feedstock ohne Platzhalter gefüllt. Im Anschluss wurde der konusförmige Anguss entfernt und der gespritzte Grünling um 180° gedreht wieder manuell in die Kavität eingelegt (**Abbildung 3.14b**). Danach wurde der Feedstock mit Platzhalter in die Anlage eingebracht und die zweite Kavität gefüllt. Nach der Entfernung des Angusses wurde das Bauteil mit den vorne beschriebenen Methoden entbindert, entsalzt und gesintert.

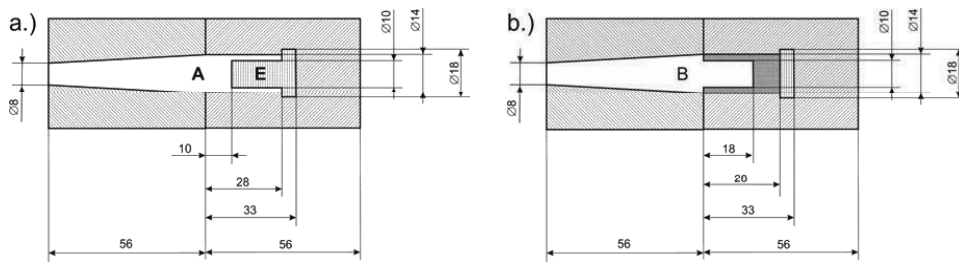


Abbildung 3.14: Herstellung eines gradierten Bauteils an einer konventionellen Spritzgussmaschine durch Einlegeteile a.) Einspritzen des Feedstocks A mit Platzhalter, Einlegeteil E b.) Einspritzen des Feedstocks B ohne Platzhalter.

Wirbelsäulenimplantat (Cage)

Zum Nachweis der Funktion des voll automatisierten Zwei-Komponenten-Spritzgusses wurde die Geometrie des Wirbelsäulenimplantats ausgewählt, das von der Fa. Synthes mit der in **Kapitel 3.1** beschriebenen klassischen Platzhaltermethode mit mechanischer Grünbearbeitung hergestellt und kommerziell vertrieben wird. **Abbildung 3.15** zeigt die Abmessungen und den prinzipiellen Aufbau des gradiert aufgebauten Implantats [Cys11]. Bei der Auslegung der MIM-Form wurde ein Aufmaß von 10 % auf alle Abmessungen berücksichtigt. Für die automatisierte Herstellung des Wirbelsäulenimplantats (sog. Cage) wurde bei der Fa. Dia Nielsen, Düren ein Werkzeug hergestellt, in dem sich durch einen automatisierten Schieber nacheinander zwei Kavitäten öffnen, die jeweils mit den Spritzgussmassen ohne und mit Platzhalter gefüllt werden. (**Abbildung 3.16**). Für die Realisierung des Wirbelsäulencages, der aus einem dichten und einem porösen Teil besteht, wurden der Feedstock Ti-TLS01-BS04 sowie der Feedstock Ti-TLS01-BS05-NaCl02-50 verwendet, die wie vorne beschrieben bezüglich des Feststoffgehalts optimiert waren.

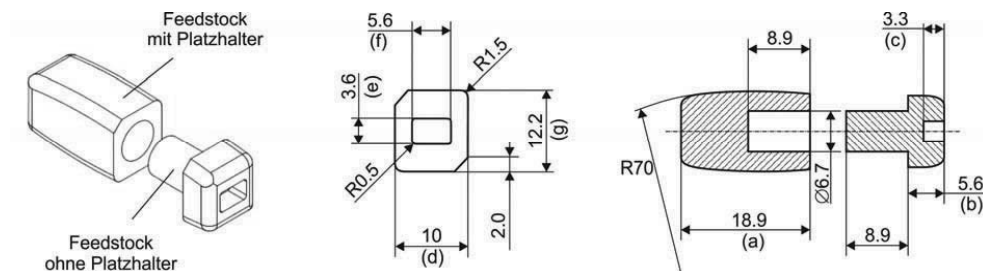


Abbildung 3.15: Geometrie des Wirbelsäulenimplantats (sog. Cage), der durch Zwei-Komponenten-Spritzguss realisiert wurde a.) 3 dimensionale Ansicht b.) Querschnitt c.) Längsschnitt (Abmessungen nach Vorgaben von Synthes).

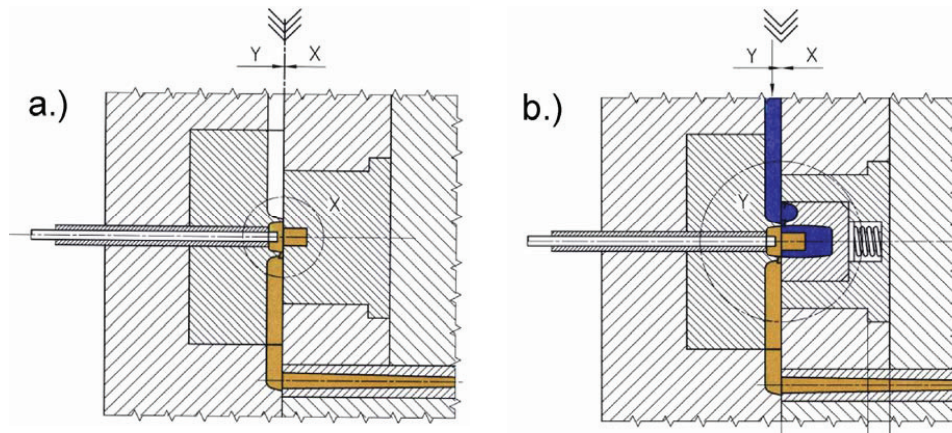


Abbildung 3.16: Prinzip des Werkzeugs zur Herstellung des Wirbelsäulenimplantats über den Zwei-Komponenten-Spritzguss (2C-MIM). Durch die Bewegung eines Schiebers werden die zwei Kavitäten nacheinander geöffnet **a.)** Spritzen des dichten Teils **b.)** Spritzen des porösen Teils (blau).

3.3 Endkonturnahe Formgebung von NiTi-Bauteilen durch Metallpulver-Spritzguss

Ausgangswerkstoffe

Vorlegierte NiTi-Pulver

In der vorliegenden Arbeit kamen lediglich vorlegierte NiTi-Pulver zum Einsatz. Diese können durch Gasverdüsen auf zwei verschiedene Arten hergestellt werden. Als Ausgangsmaterial diente in beiden Fällen vorlegiertes NiTi-Stangenmaterial, das von der Fa. SAES Getters Group, New Hartford, USA bezogen wurde. Die beiden Verdüsenarten unterscheiden sich in der Art des Aufschmelzens des Stangenmaterials. Bei der Fa. Nanoval, Berlin wurden die NiTi-Stangen im Graphittiegel aufgeschmolzen und durch einen Argon-Strom verdüst. Die Schmelze wird hierbei durch einen Lichtbogen erzeugt, der zwischen einer Elektrode und dem NiTi-Werkstoff brennt (sog. PIGA-Verfahren: Plasma-melting induction guiding gas atomization). Für die Zerstäubung der Schmelze kam die von der Fa. Nanoval entwickelte und patentierte Laval-Düse zum Einsatz, deren Vorteil eine mit ca. 90 % vergleichsweise hohe Ausbeute an Pulverpartikeln $< 45 \mu\text{m}$ ist, die als für den MIM-Prozess geeignet diskutiert werden. Durch den Kontakt der Schmelze mit dem Tiegelmaterial besteht bei diesem Verfahren ein erhöhtes Risiko an Kohlenstoffverunreinigungen. Als Alternative wurde bei der Fa. TLS, Bitterfeld das vorlegierte NiTi-Stangenmaterial durch Induktion berührungslos aufgeschmolzen und ebenfalls durch einen Argon-Strom verdüst (sog. EIGA-Verfahren: Electrode induction melting gas atomization). Der Vorteil des Verfahrens ist ein niedrigerer Verunreinigungsgehalt der Pulver. Nachteilig ist der geringere Feinanteil (Anteil der Partikel $< 45 \mu\text{m}$ ca. 30%). Da zum gegenwärtigen Zeitpunkt von den Pulverherstellern nur vergleichsweise kleine Batchgrößen an NiTi-Pulvern hergestellt werden, besteht noch Entwicklungsbedarf, um vorlegierte NiTi-Pulver in ausreichender Qualität reproduzierbar in großtechnischem Maßstab herzustellen.

Tabelle 3.12 fasst die spezifischen Eigenschaften der in dieser Arbeit verwendeten Pulverchargen zusammen. Wie im Stand der Technik beschrieben, werden die Umwandlungstemperaturen der NiTi-Phase maßgeblich durch das Ni:Ti-Verhältnis bestimmt. Je nach Anwendung

waren in der vorliegenden Arbeit bei Körpertemperatur pseudoplastische Eigenschaften (Fußklammer) bzw. pseudoelastische Eigenschaften (poröse NiTi-Implantate) gefordert. Die ausgewählten Pulver tragen dieser Forderung Rechnung. Erwartungsgemäß besitzen die Feinfraktionen durch die höhere spezifische Oberfläche höhere O-Anteile [Men08a]. Ebenfalls deutlich zu erkennen sind die niedrigeren und besser reproduzierbaren Verunreinigungsgehalte bei den durch die Fa. TLS berührungslos verdüsten NiTi-Pulvern.

Tabelle 3.12: NiTi-Ausgangspulver, hergestellt durch Gasverdüsen aus dem Graphittiegel (Fa. Nanoval) bzw. durch berührungsloses Gasverdüsen (Fa. TLS)

Bezeichnung	Batch	Partikelgröße [µm]			Verunreinigungen [Gew. %]			Relevante Literatur
		d ₁₀	d ₅₀	d ₉₀	O	C	N	
NiTi-Nan01	K173F	7	18	51	0,05	0,07	0,002	[Kro05] MIM21, 50,85 At.% Ni
NiTi-Nan02	N38Z	4	10	25	0,09	0,03	0,003	[Kro05] MIM22 50,85 At.% Ni
NiTi-Nan03	H128B	8	18	37	0,14	0,08	0,004	[Kro05] MIM18 50,85 At.% Ni
NiTi-Nan04	N37B	9	21	45	0,06	0,07	0,002	[Kro05] HIP34 [Men06b] 50,85 At.% Ni
NiTi-Nan05	H189B	8	20	59	0,10	0,08	0,002	[Kro05] HIP29, MIM19, 49,5 At.% Ni
NiTi-Nan06	H189Z	3	8	21	0,18	0,10	0,002	[Kro05] MIM20 [Köh09] NiTi1 49,5 At.% Ni
NiTi-Nan07	R113/ BM-45	17	33	50	0,07	0,06	0,0007	[Köh09] NiTi5 50,3 At.% Ni
NiTi-Nan08	R113/ BM-25	8	15	29	0,08	0,06	0,0005	[Köh09] NiTi6 50,3 At.% Ni
NiTi-TLS01	0449/3	46	67	108	0,04	0,02	0,01	[Men06] Bc [Men08] [Köh09] NiTi3 50,6 At.% Ni
NiTi-TLS02	0449/3	8	22	41	0,04	0,03	0,01	[Men06] Bf [Men08] [Köh09] NiTi2 50,6 At.% Ni
NiTi-TLS03	Keine Herstellerbezeichnung	7	21	40	0,06	0,03	0,01	[Men08a] [Köh09] NiTi4 49,7 At.% Ni

Abbildung 3.17 zeigt die Morphologie der NiTi-Ausgangspulver, die von der Fa. Nanoval aus dem Tiegel verdüst wurden. Beide Fraktionen wurden aus dem gleichem Ausgangsstangenmaterial hergestellt. **Abbildung 3.17a** zeigt die Feinfraktion < 25 µm (NiTi-Nan07), **Abbildung 3.17b** die gröbere Fraktion 25 - 45 µm (NiTi-Nan08). Die **Abbildungen 3.17c** und **3.17d** zeigen Einschränkungen in der Pulverqualität, die bei aus Graphittiegeln verdüsten NiTi-Pulvern (25-45 µm) auftreten können. Bei nicht optimierter Prozessführung kommt es zur Bildung von Satelliten, d.h. kleinen auf der Oberfläche anderer Pulverteilchen anhaftenden Partikeln. Weiterhin bilden sich vereinzelt Hohlkugelstrukturen durch Gaseinschlüsse beim Verdüsen. Diese Satelliten und Hohlkugeln verschlechtern im weiteren Prozessablauf die Packungsdichte des Pulvers und führen damit zu einer zusätzlich erhöhten Restporosität der Bauteile. Als mögliche Ursache für das Auftreten dieser Fehlstellen wurde diskutiert, dass es während des Verdüsenprozesses zu einer Wechselwirkung zwischen der hochreaktiven

Metallschmelze und der Graphitdüse kommt, wodurch sich der Düsenquerschnitt mit fortschreitender Verdüsungsdauer ändern kann.

Abbildung 3.18 zeigt die Morphologie des berührungsfrei verdüsten NiTi-Stangenmaterials. Zu erkennen ist die bessere Pulverqualität und die geringere Anzahl an Fehlstellen. Der Nachteil dieser Verdüsungsmethode ist jedoch wie erwähnt der höhere Grobanteil (Partikel $> 45 \mu\text{m}$).

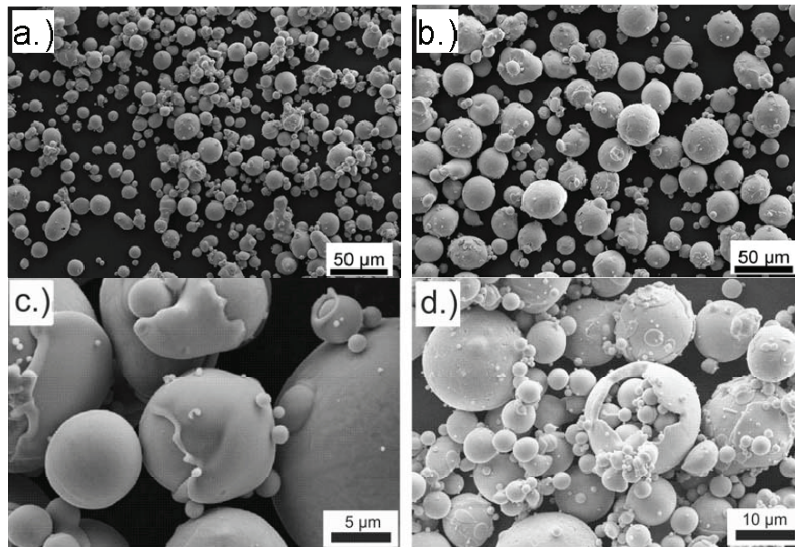


Abbildung 3.17: Aus dem Tiegel gasverdüstete Pulverfraktionen des vorlegierten NiTi-Pulvers (Nanoval) **a.)** NiTi-Nan07, Fraktion $< 25 \mu\text{m}$, **b.)** NiTi-Nan08, Fraktion $25\text{--}45 \mu\text{m}$. **c.)** Fehler aus dem Verdüsungsprozess: Satellitenbildungen **d.)** Hohlkugelstrukturen.

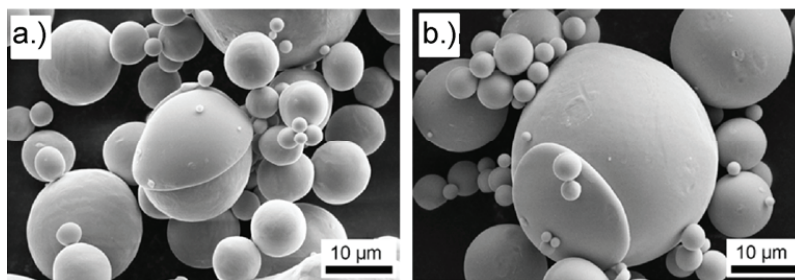


Abbildung 3.18: Berührungsfrei gasverdüstete Pulverfraktionen des vorlegierten NiTi-Pulvers (TLS) **a.)** Fraktion, $25\text{--}45 \mu\text{m}$, **b.)** Fraktion $25\text{--}45 \mu\text{m}$, Detail.

Platzhalter NaCl

Für die Herstellung der hochporösen NiTi-Formkörper wurden dieselben NaCl-Platzhalter-Fraktionen $125\text{--}250 \mu\text{m}$ und $355\text{--}500 \mu\text{m}$ verwendet wie für die entsprechenden hochporösen Titanformkörper (vgl. die **Abbildung 3.11**).

Verfahrensschritte des Spritzgussprozesses von NiTi-Pulvern

Feedstockherstellung

Für die Herstellung der Zugprobe bzw. der Fußklammer über den Metallpulver-Spritzguss wurden die NiTi-Ausgangspulver mit dem zweikomponentigen Bindersystem BS00, bestehend aus 60 Vol. % Licowax C und 40 Vol. % PE520, gemischt und in dem Knetter der Fa. IKA-Werke, Staufen (Typ HDK-T) bei 145°C zu einem Feedstock verarbeitet [Kro05]. Der Bindergehalt lag im Bereich von 32 – 36 Vol. %. **Tabelle 3.13** fasst die aus NiTi-Pulvern hergestellten Feedstocks zusammen.

Tabelle 3.13: Feedstocks aus vorlegierten NiTi-Pulvern ohne Platzhalter [Kro05].

Feedstock	Zusammensetzung [Vol. %]		Verarbeitung, Relevante Literatur
	NiTi-Pulver	Binder	
NiTi-Nan01-BS00	68	32	MIM [Kro05] MIM21
NiTi-Nan02-BS00	68	32	MIM [Kro05] MIM22
NiTi-Nan03-BS00	64	36	MIM [Kro05] MIM18
NiTi-Nan05-BS00	64	36	MIM [Kro05] MIM19
NiTi-Nan06-BS00	68	32	MIM [Kro05] MIM20

Für die Herstellung der porösen NiTi-Formkörper wurde in der Arbeit von Köhl ebenfalls das zweikomponentige Bindersystem BS00 verwendet [Köh09]. **Tabelle 3.14** fasst die verwendeten Feedstocks zusammen. Aufgrund der einfachen Probengeometrie beim Warmpressen konnte der Platzhaltergehalt im Bereich von 30 – 70 Vol. % variiert werden. Eine Übertragung dieser Ergebnisse auf den MIM-Prozess war nur bedingt möglich, da es bei Platzhaltergehalten oberhalb von 50 Vol. % zu einem Abscheren des Binders beim Einspritzvorgang mit anschließender Blockade der Anlage kam. Hingegen war es mit dem Feedstock NiTi-TLS02-BS00-NaCl02-50 möglich, deren Geometrie später beschrieben wird.

Tabelle 3.14: Feedstocks aus vorlegierten NiTi-Pulvern mit Platzhaltern aus dem Bindersystem BS00 und der Platzhalterfraktion NaCl02 (Partikelgröße 355 – 500 µm) [Köh09].

Feedstock	Zusammensetzung [Vol. %]			Verarbeitung Relevante Literatur
	Titanpulver	Platzhalter NaCl	Binder	
NiTi-Nan07-BS00-NaCl02-30	50,4	21,6	28	Warmpressen [Köh09] WP-NT5-b
NiTi-Nan07-BS00-NaCl02-50	37,5	37,5	25	Warmpressen [Köh09] WP-NT5-c
NiTi-Nan07-BS00-NaCl02-60	29,6	44,4	26	Warmpressen [Köh09] WP-NT5-d
NiTi-Nan07-BS00-NaCl02-70	22,5	52,5	25	Warmpressen [Köh09] WP-NT5-e
NiTi-TLS02-BS00-NaCl02-50	37,5	37,5	25	MIM [Köh09] MIM-NT2

Spritzgussprozess

Um die Eignung des Spritzgussprozesses zur Herstellung von endkonturnahen NiTi-Bauteilen zu demonstrieren, wurden die Geometrie einer Zugprobe sowie einer biomedizinischen Fußklammer ausgewählt. Für die Herstellung poröser NiTi-Formkörper wurden vergleichsweise einfache Zylindergeometrien ausgewählt. Eine detaillierte Darstellung der Werkzeugabmessungen findet sich später im Kapitel. Die Parametersätze für die einzelnen Geometrien wurden systematisch optimiert. **Tabelle 3.15** fasst das Ergebnis zusammen. Für die Verarbeitung der Massen ohne Platzhalter lag die Schneckenumfangsgeschwindigkeit bei 65 U/min. Nach dem Durchlaufen der Heizzonen erreichte die Masse an der Düse die Einspritztemperatur von 147°C. Bei der Formfüllung wurde mit zwei Einspritzgeschwindigkeiten gearbeitet, zuerst mit einer langsamen Geschwindigkeit von 10 cm³/s zur Ausbildung eines Pfropfens. Im Anschluss wurde die Geschwindigkeit für die eigentliche Formfüllung auf 50 cm³/s erhöht. Der Einspritzdruck, der auch die Kompression des Feedstocks bewirkt, wurde auf 700 bar (70 MPa) geregelt. Die Kompression bei der Erstarrung wurde mit fünf Nachdrücken von 650 bar (65 MPa), 500 bar (50 MPa), 400 bar (40 MPa), 250 bar (25 MPa) und 100 bar (10 MPa) angepasst. Für die Herstellung der porösen Formkörper wurde mit sehr ähnlichen Parametersätzen gearbeitet. Ein Unterschied bei der Verarbeitung der Feedstocks mit Platzhalter war der höhere Einspritzdruck von 1000 bar (100 MPa). Bei diesem Druck konnten Grünbauteile realisiert werden, die annähernd die theoretische Dichte aufwiesen. Dies hatte den Vorteil, dass der Verzug beim Sintern minimal gehalten werden konnte.

Tabelle 3.15: Einspritzparameter für die Proben Zugprobe und Fußklammer [Kro05, Köh09].

	Dosieren		Temperatur						
Bauteil	Schnecken- umfangsge- schwindigkeit [U/min]	Dosier- volumen [cm ³]	Massen- Dekompres- sionsvolumen [cm ³]	Zone				Düse	Werkzeug [°C]
				1 [°C]	2 [°C]	3 [°C]	4 [°C]	5 [°C]	
Zugprobe	65	12	4	50	90	145	146	147	53
Fußklammer	65	13	4	50	90	145	146	147	53
poröse Zy- linder, klein	64	17	3	70	105	143	144	145	45
poröse Zy- linder, groß	64	20	3	70	105	143	144	145	45

Einspritzen		Nachdruck					
		Druck					Haltezeit gesamt [s]
Druck [bar]	Zeit [s]	1 [bar]	2 [bar]	3 [bar]	4 [bar]	5 [bar]	
700	0,59	650	500	400	250	100	5
700	0,61	650	500	400	250	100	5
1000	1,55	800	650	500	100	100	3,7
1000	1,55	800	650	500	100	100	3,7

Herstellung von Referenzproben durch Warmpressen

Ähnlich wie bei den porösen Titan-Proben wurden die Verfahrensparameter (Entbinderung, Entsalzung, Sinterung) an warmgepressten NiTi-Proben optimiert. Hierzu kam die bereits in **Kapitel 3.1** beschriebene Warmpresse zum Einsatz. Die Pressform hatte einen Durchmesser von D = 12 mm. Es wurde eine Bauteilhöhe von H = 10 mm angestrebt. Für die Verdichtung wurden folgende Parameter verwendet. Der Feedstock wurde im beheizten Teil der Presse innerhalb von 120 s auf T = 145°C erhitzt und im Anschluss mit einem Druck von 110 MPa

in die wassergekühlten Pressform gepresst. Nach einer Haltezeit von 30 s war der Presskörper für die weitere Handhabung ausreichend abgekühlt. Das Warmpressen wurde weiterhin dazu verwendet, NiTi-Bauteile mit definierten Porositäten im Bereich von 30 – 70 % herzustellen, an denen eine ausführliche Studie der mechanischen Eigenschaften durchgeführt wurde [Köh09].

Entbinderung und Platzhalterentfernung

Da die NiTi-Pulver nur mit dem Bindersystem BS00 verarbeitet wurden, erfolgte die Entfernung der ersten Binderkomponente über den im **Kapitel 3.1** beschriebenen Wickprozess. Die gewählte Temperatur war 150°C, die Haltezeit war 10 h. Optional wurde bei den Spritzgussmassen mit Platzhalter die NaCl-Partikel in einem auf 60°C erhitzten Wasserbad herausgelöst.

Thermische Entbinderung und Sinterung

Zur thermischen Entbinderung wurden die teilentbünderten Proben mit 1 K/min auf 500°C aufgeheizt und bei dieser Temperatur für 2 h gehalten. Im Anschluss folgte eine detaillierte Sinterstudie, um die für NiTi-Pulver optimale Sintertemperatur zu ermitteln. Die Sintertemperatur wurde zu 1150°C, 1200°C, 1230°C, 1250°C und 1265°C, die Haltezeit zu 1, 3, 5 und 10 h variiert. Das Aufheizen und Abkühlen erfolgte mit 5 K/min. Die Sinterungen wurden im Vakuum (Druck < 10⁻³ Pa) in dem Vakuumofen der Fa. Thermal Technology (Typ 121212WM) durchgeführt.

Da die Sinterung der NiTi-Formkörper nahe der Schmelztemperatur von NiTi (1310°C) durchgeführt wurde, bestand ein noch höheres Risiko als bei den Titan-Formkörpern, dass es zu einer Wechselwirkung zwischen dem Bauteil und der Sinterunterlage kommt. Um den für NiTi am besten geeigneten Werkstoff für die Sinterunterlage zu ermitteln, wurden in einer Vorstudie Y₂O₃, stabilisiertes ZrO₂, Al₂O₃, Mo und Nb hinsichtlich ihrer Eignung getestet [Kro05]. Die geringste Wechselwirkung trat bei Y₂O₃ auf, so dass dieser Werkstoff im Folgenden als Standard-Sinterunterlage verwendet wurde. Trotzdem wurde auch in diesem Fall im Bereich der Auflagefläche eine Verfärbung des Y₂O₃ beobachtet. Vermutlich tritt beim Sintern im Kontakt mit NiTi ein Ausbau von Sauerstoffatomen aus dem Y₂O₃-Gitter auf, der eine Ursache für die erhöhten Sauerstoffgehalte im NiTi-Bauteil ist. Die Annahme des Sauerstoffausbaus wird durch die Beobachtung unterstützt, dass die Verfärbung der Sinterunterlage durch ein Ausheizen bei 1500°C an Luft rückgängig gemacht werden konnte. Grundsätzlich wird empfohlen, die Sinterunterlage nach jedem Sinterzyklus zu reoxidieren bzw. abzuschleifen, um die Tendenz zur Wechselwirkung zu minimieren.

Elektrolytisches Polieren

Um den Sauerstoffgehalt an der Oberfläche der Proben zu minimieren, wurden die Bauteile elektrolytisch poliert. Hierzu wurde als Elektrolyt eine Mischung aus 30 Vol. % Perchlorsäure (70 %ig) und 70 Vol. % Essigsäure (reinst) verwendet [Poh04]. Als Kathode diente ein Ni-Blech, die Probe war als Anode geschaltet. Das elektrolytische Polieren wurde bei einer Spannung von 10 V und einer Stromstärke von 0,2 A durchgeführt.

Wärmebehandlungen

Bei Ni-reichen NiTi-Legierungen (ab Ni-Gehalt > 50,5 At. % Ni [Nis86]) besteht die Möglichkeit, die Phasenumwandlungstemperaturen durch eine Wärmebehandlung gezielt zu beeinflussen. Die Ausscheidung der metastabilen Ni₄Ti₃-Phase ändert das Ni:Ti-Verhältnis in der Matrix und verschiebt die Phasenumwandlung zu höheren Temperaturen. Insbesondere bei pulvermetallurgisch hergestellten NiTi-Proben ist zu beachten, dass das Abkühlen des Vakuumofens von Sintertemperatur nur mit einer vergleichsweise langsamen Abkühlrate erfolgt. Hierbei wird der für die Ausscheidung der metastabilen Ni₄Ti₃-Phase relevante Tempe-

raturbereich so langsam durchlaufen, dass eine relativ unkontrollierte Ausscheidung dieser Phase bei Ni-reichen Legierungen nicht vermieden werden kann. In diesem Fall kann eine gezielte nachträgliche Wärmebehandlung zu einer höheren Reproduzierbarkeit der Phasenumwandlungstemperaturen führen.

Zur gezielten Ausscheidung der Ni_4Ti_3 -Phase wurden die gesinterten Proben zuerst bei 1000°C für 1 h lösungsgeglüht und anschließend in Eiswasser abgeschreckt. Um eine starke Oxidation der Proben bei der Glühung zu vermeiden, befanden sich die Proben während der Glühung in evakuierten Quarzglas-Kapseln, die bei der Abschreckung in Eiswasser zerbrochen wurden. Anschließend wurden die Proben im Temperaturbereich von 430°C bis 630°C für jeweils 1 h in einem evakuierten Rohrofen ausgelagert [Kro05, Men06, Men06b]. Nach der Wärmebehandlung wurde die Oxidschicht an der Oberfläche der Proben durch Schleifen (Papier P1200) entfernt und die Proben elektropoliert.

Geometrie der Prototypen

Für den Nachweis der Funktionsfähigkeit des MIM-Verfahrens für NiTi-Werkstoffe und für die mechanische Charakterisierung wurden unterschiedliche Bauteilgeometrien hergestellt.

Zugprobe

Abbildung 3.19 zeigt die Geometrie der Kavität des Spritzgusswerkzeugs zur Herstellung einer Flachzugprobe, die für die mechanische Charakterisierung der ohne Platzhalterwerkstoffe hergestellten NiTi-Proben eingesetzt wurde. Aufgrund der unterschiedlichen Probenquerschnitte handelt es sich bei der Zugprobe bereits um eine relativ komplexe Spritzgussgeometrie, die geeignet ist, um die Maßhaltigkeit nach dem Sintern zu beurteilen. Das Werkzeug ist so ausgelegt, dass die Formfüllung steigend erfolgte. Dies unterstützt die homogene Formfüllung, da hierdurch ein Abriss oder eine Aufteilung des Massestroms zuverlässig vermieden wird. Am Ende des Angusses befindet sich eine zylinderförmige Kavität, in die die aus dem vorherigen Spritzzyklus übrige Restmasse gedrückt wird, bevor die eigentliche Formfüllung einsetzt. Auf diese Weise werden Inhomogenitäten im Bauteil des nächsten Spritzzyklus vermieden. Zum Ausgleich der zu erwartenden Sinterschwindung wurde die Form mit einem Aufmaß von 15 % ausgelegt.

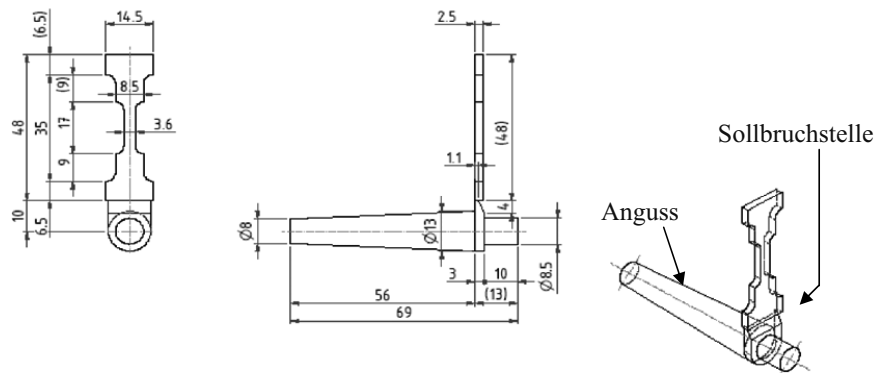


Abbildung 3.19: Geometrie der zur Bestimmung der mechanischen Eigenschaften verwendeten Flachzugprobe.

Fußklammer

Abbildung 3.20 zeigt eine Fußklammer, deren Funktion auf dem Ein-Wege-Effekt beruht und die zur Versorgung von Frakturen des Zehenknochens sowie zur Korrektur von Fehlstellungen des Zehenknochens genutzt wird. Durch die Fußklammer wird eine permanente Kraft auf die Bruchstelle oder heraus getrennte Knochensegmente ausgeübt, wodurch das Knochenwachstum stimuliert und die Dauer der Knochenheilung verkürzt wird. Beidseitig der Bruchstelle des Zehenknochens werden zwei kleine Löcher gebohrt, in die die Enden der Fußklammer gesteckt werden. Nach der Positionierung erwärmt sich die Fußklammer auf Körpertemperatur. Die Erwärmung bewirkt die Rückumwandlung in den Austenit, wodurch die Klammer ihre ursprüngliche Form anstrebt. Da die Rückverformung unterdrückt ist, übt die Klammer einen definierten Druck auf die Bruchstelle aus (**Abbildung 3.20a**), wodurch der Bruch stabilisiert und die Heilung unterstützt wird.

Die Geometrie der Fußklammer richtet sich nach einer kommerziellen Fußklammer der Fa. DePuy [Ese04]. Auch in diesem Fall war das Werkzeug so ausgelegt, dass die Kavität steigend gefüllt wurde. Im Werkzeug waren zwei Bauteilnester vorgesehen. Auf diese Weise werden die Randbedingungen einer industriellen Fertigung angenähert, bei der in der Regel durch geeignete Werkzeugauslegung mehrere Bauteile in einem Zyklus gespritzt werden [Ger97]. Die beiden Fußklammer-Geometrien unterscheiden sich im Öffnungswinkel. Auf diese Weise kann die durch die Klammer aufgebrachte Kraft variiert werden.

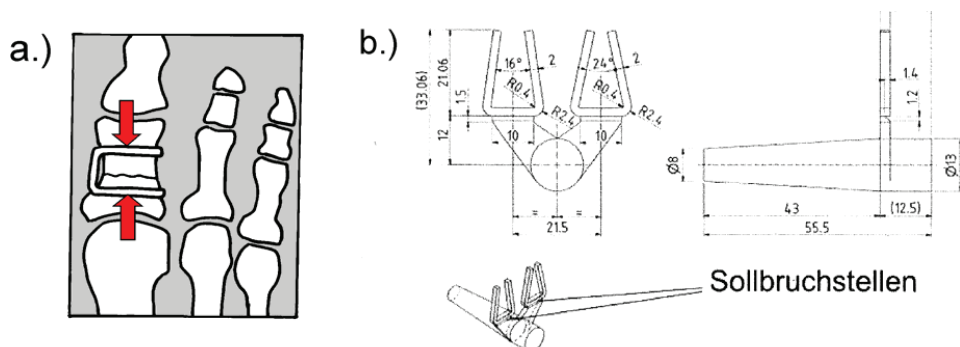


Abbildung 3.20: Geometrie einer Fußklammer zur Korrektur von Fehlstellungen des Zehenknochens a.) Prinzipskizze der Funktion b.) Dimension der Kavität des Spritzgusswerkzeugs..

Poröse NiTi-Formkörper

Für die Herstellung von porösen NiTi-Formkörpern über den Spritzgussprozess standen zwei Werkzeuge zur Verfügung, mit denen unterschiedliche Zylindergeometrien realisiert werden konnten (**Abbildung 3.20**). In einem Werkzeug der Fa. Topic, Solingen konnte ein relativ großer Zylinder mit einem Durchmesser von $D = 12$ mm und einer Länge von $L = 65$ mm hergestellt werden (**Abbildung 3.20a**). Ein zweites Werkzeug der Fa. DIA-Nielsen, Düren besaß drei Formnester, die die in **Abbildung 3.20b** gezeigten Abmessungen aufwiesen. Mit diesem Werkzeug konnte die Herstellung mehrerer Bauteile in einem Prozessschritt demonstriert werden. Für alle Versuche wurde der Feedstock NiTi-TLS02-BS00-NaCl02-50 verwendet [Köh09].

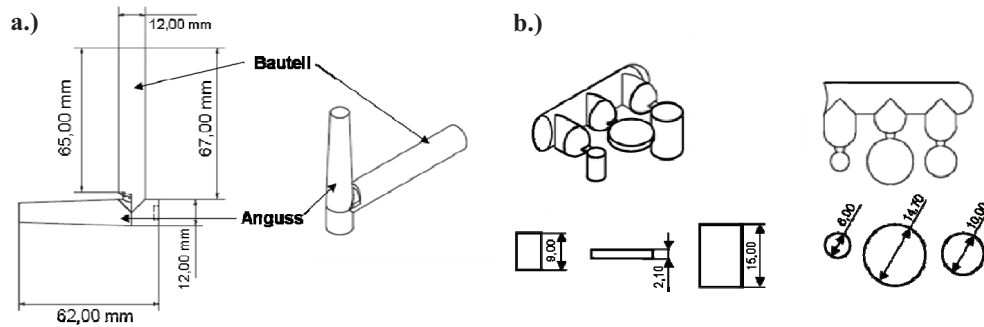


Abbildung 3.20: Geometrie der Spritzgusswerkzeuge zur Herstellung poröser NiTi-Formkörper a.) Großer Zylinder b.) kleine Zylinder sowie Tablette für Zellkulturversuche.

Herstellung von Referenzproben durch Heißisostatisches Pressen (HIP)

Das Heißisostatische Pressen (HIP) wurde dazu verwendet, um NiTi-Referenzproben herzustellen, deren Restporosität vollständig eliminiert war. Durch die gleichzeitige Überlagerung von Druck und Temperatur war es möglich, auch größere Pulverchargen vollständig zu verdichten. Die Wahl der Verfahrensparameter erfolgte in Anlehnung an die Literatur [Joh98].

Die Verdichtung des Pulvers erfolgte in Stahlkapseln (Stahl 1.4571), die einen Durchmesser von $D = 18$ mm, eine Länge von $L = 70 - 100$ mm sowie eine Wandstärke von 1 mm aufwiesen. Das Pulver wurde in die Kapsel eingefüllt und die Packungsdichte der NiTi-Pulver durch 500 Schläge auf einem Stempfvolumeter erhöht. Die Kapseln wurden an der Zentralabteilung Technologie ZAT der Forschungszentrum Jülich GmbH durch Elektronenstrahlschweißen im Vakuum gasdicht verschlossen. Die Verdichtung erfolgte in einer mit Graphitheizelementen ausgestatteten HIP-Anlage der Fa. EPSI bei 1050°C und 1065°C . Höhere Temperaturen sind bei Einsatz von Stahl als Kapselwerkstoff aufgrund des Eutektikums Ti-Fe bei 1085°C nicht möglich. Die Haltezeit und der Druck waren 3 h und 100 MPa. Der Druck wurde mit Argon-Gas (Ar 5.9) aufgebracht, das über einen Kompressor verdichtet wurde. Die Aufheiz- und Abkühlrate lag bei jeweils 15 K/min. Bei Temperaturen unterhalb von 600°C nimmt die Abkühlrate anlagenbedingt ab und ist zudem von der Beladung der Anlage abhängig. Aus diesem Grund wurde die für die Ausscheidung der Ni_4Ti_3 -Phase relevante Temperaturzone relativ langsam und unkontrolliert durchlaufen. Nach der Verdichtung wurde die HIP-Kapsel und die ca. 300 μm breite Interdiffusionszone durch mechanische Bearbeitung entfernt. Aus den Halbzeugen wurden zur Bestimmung der mechanischen Eigenschaften Zugproben durch Funkenerosion hergestellt. Die bei der Funkenerosion gebildete Oxidschicht an der Oberfläche der Proben [The04a] wurde durch elektrolytisches Polieren entfernt.

3.4 Charakterisierungsmethoden

Rheologische Messungen

Rotationsviskosimeter

Die rheologischen Eigenschaften der Bindersysteme BS00 – BS05 wurden mit einem Viskosimeter der Fa. Physica (Typ MCR100) bestimmt, das nach dem Prinzip Konus-Platte arbeitete. Hierbei wurde das Bindersystem zwischen einem feststehenden Substrat und einer rotierenden Platte aufgeschmolzen, deren Durchmesser bei $D = 25$ mm lag. Der Abstand zwischen

Platte und Substrat war 0,048 mm. Durch die Rotation der Platte bildet sich eine Scherspannung τ zwischen der Platte und dem Substrat aus, die bei Kenntnis der Scherrate γ nach folgender Formel in die Viskosität umgerechnet werden kann:

$$\eta = \frac{\tau}{\gamma^m} \quad (3.2)$$

mit η = Viskosität [Pa·s], τ = Scherspannung [Pa], γ = Scherrate [s^{-1}], m = Koeffizient

Bei doppelt logarithmischer Auftragung ergibt sich folgender Zusammenhang.

$$\frac{1}{m} = n = \frac{\log \gamma}{\log \tau - \log \eta} \quad (3.3)$$

Ergibt die graphische Auswertung einen linearen Verlauf mit $n = 1$, verhält sich das Bindersystem wie eine Newtonsche Flüssigkeit, d.h. die Viskosität bleibt bei Änderung der Scherrate konstant. Ist $n < 1$, steigt die Viskosität mit der Scherrate an. Dieses Verhalten wird als Dilatanz bezeichnet. Für MIM-Bindersysteme gilt in den meisten Fällen $n > 1$. Dieses Verhalten wird als Strukturviskosität bezeichnet. Erfährt das Bindersystem eine Scherkraft (z.B. beim Durchtritt durch die Spritzgussdüse), nimmt die Viskosität ab, wodurch die Fließfähigkeit verbessert und die Formfüllung erleichtert wird.

Für die Messung der viskosen Eigenschaften der Bindersysteme wurde die Temperatur im Bereich von 145°C bis 150°C variiert. Die Auswahl der Temperatur erfolgte in Anlehnung an die Ergebnisse der DSC-Messungen der Bindersysteme. Die Scherrate wurde schrittweise von 0,1 bis 1000 s^{-1} gesteigert und anschließend wieder kontrolliert abgesenkt. Die Messung der Viskosität von Feedstocks mit dem Rotationsviskosimeter ist nur bedingt möglich, da die im Rotationsviskosimeter erreichbaren Scherraten deutlich niedriger liegen als die in einer MIM-Anlage auftretenden Scherraten. Dieser Zusammenhang wird durch eine einfache Abschätzung näher erläutert. Die Scherrate beim Durchtritt einer Flüssigkeit durch eine Düse kann mit folgender Formel abgeschätzt werden [Dro93, Kro05]:

$$\gamma = \frac{4Q}{\pi \cdot R^3} \quad (3.4)$$

mit γ = Scherrate [s^{-1}], Q = Volumenstrom [cm^3/s], R = Düsenradius [mm]

Mit einem Düsenradius von 3 mm und einem Volumenstrom von 30 cm^3/s ergibt sich eine Scherrate von 1410 s^{-1} , die deutlich oberhalb der mit dem Rotationsviskosimeter erreichbaren Scherraten liegt. Aus diesem Grund erfolgte die Messung der Viskosität der Feedstocks mit einem Kapillarviskosimeter, das die geometrischen Randbedingungen in der MIM-Anlage besser annähert und mit dem Scherraten in der berechneten Größenordnung erreicht werden können.

Kapillarviskosimeter

Zur Charakterisierung der Spritzgussmassen ohne und mit Platzhalter wurde ein Zweikanal-Kapillarviskosimeter der Fa. Malvern (Typ RH2200) verwendet. **Abbildung 3.21** zeigt das Messprinzip des Kapillarviskosimeters. Die Spritzgussmasse wird im Zylinder auf die Verarbeitungstemperatur erhitzt und im Anschluss durch einen Stempel mit definierter Kraft durch die Kapillare gedrückt. Hierbei wird die Kraft stufenweise erhöht und so unterschiedliche, definierte Volumenströme durch die Kapillare erzeugt. Der Vorteil des Kapillarviskosimeters ist, dass die Messung auf einem ähnlichen Prinzip beruht wie der Spritzgussprozess. Aus diesem Grund kann relativ gut abgeschätzt werden, ob Spritzgussmassen zu einer Separation von

Binder und Pulver neigt und ab welchem Feststoffgehalt ein Verblocken der MIM-Anlage zu erwarten ist.

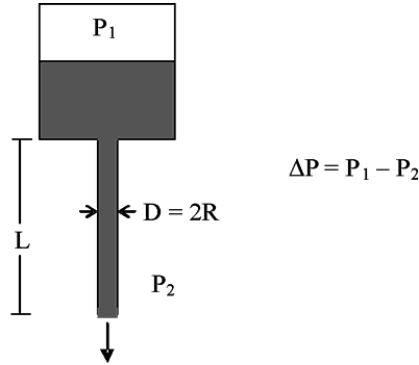


Abbildung 3.21: Messprinzip des Kapillarviskosimeters [Cys11].

Die Viskosität η des Feedstocks ist bei dieser Messanordnung durch den Quotient aus Scherspannung τ und Scherrate γ bestimmt:

$$\eta = \frac{\tau}{\gamma} \quad (3.5)$$

Da der Feedstock aufgrund der inneren Reibung und der Wandreibung einen Widerstand gegen das Fließen ausbildet, ergibt sich in der Kapillare eine Druckdifferenz Δp gegenüber dem aufgetragenen Druck, die über ein Druckmessgerät bestimmt werden kann, das sich unmittelbar vor der Eintrittsöffnung der Kapillare befindet. Aus der Druckdifferenz kann über die folgende Formel die Scherspannung berechnet werden, die der Feedstock beim Durchtritt durch die Kapillare erfährt:

$$\tau = \frac{R \cdot \Delta p}{2L} \quad (3.6)$$

mit R = Radius der Kapillare [m], L = Länge der Kapillare [m], Δp = Druckdifferenz [Pa]

Aufgrund der in Abbildung 3.21 gezeigten Messanordnung ergibt sich im Eingangsbereich der Kapillare ein weiterer Druckverlust, da der Feedstock stark umgelenkt wird, bevor er in die Kapillare gelangt. Hierbei tritt zusätzlich eine elastische Deformation des Feedstocks auf, die ebenfalls einen Beitrag zum Druckverlust liefert. Um diese Einflüsse zu eliminieren, befindet sich am verwendeten Viskosimeter ein zweiter Kanal, bei dem sich anstelle der Kapillare eine Düse mit vernachlässigbarer Länge L und gleichem Radius R befindet. An dieser Düse werden lediglich die durch die Messanordnung bewirkten Druckverluste Δp_0 gemessen, so dass die korrigierte Scherspannung, die die wahren Druckverluste in der Kapillare beschreibt, wie folgt berechnet werden kann (sog. Bagley-Korrektur):

$$\tau_{\text{korrigiert}} = \frac{R \cdot (\Delta p_{\text{gemessen}} - \Delta p_0)}{2L} \quad (3.7)$$

Die Scherrate γ , die der Feedstock bei Durchtritt durch die Kapillare erfährt, kann bei Annahme eines laminaren Strömungsprofils in der Kapillare wiederum über die bereits genannte Formel berechnet werden:

$$\gamma = \frac{4Q}{\pi \cdot R^3} \quad (3.8)$$

mit Q = Volumenstrom [m^3/s], R = Radius der Kapillare

Auch in diesem Fall gilt die angegebene Formel streng genommen nur, wenn der Feedstock ein Newtonsches Fließverhalten besitzt, d.h. wenn ein linearer Zusammenhang zwischen der Scherrate und der zugehörigen Viskosität besteht. In realen Spritzgussmassen liegt in der Regel ein thixotropes Verhalten vor, d.h. die Zunahme der Scherspannung wird mit steigender Scherrate immer geringer (scherverdünnendes Verhalten). In seltenen Fällen ist auch ein dilatantes Verhalten möglich. In diesem Fall ist die Zunahme der Scherspannung mit der Scherrate überproportional. In der sog. Rabinowitsch-Korrektur werden diese Abweichungen vom Newtonschen Fließverhalten berücksichtigt. Für die Korrektur wird der Logarithmus der Scherspannung $\log \tau_{\text{korrt.}}$ gegen den Logarithmus der Scherrate $\log \gamma$ aufgetragen. Im Idealfall ergibt sich eine Gerade der Steigung n . Der ermittelte Quotient n wird für die Berechnung der korrigierten Scherrate herangezogen:

$$\gamma_{\text{korrigiert}} = \frac{3n+1}{4n} \cdot \gamma \quad (3.9)$$

Liegt Newtonsches Fließverhalten vor ($n = 1$), entspricht die gemessene Scherrate der wahren Scherrate.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Viskosität der Feedstocks mittels der korrigierten Werte der Scherspannung und der Scherrate bestimmt. Für die Spritzgussmassen ohne Platzhalter wurde eine Kapillare mit dem Durchmesser $D = 1 \text{ mm}$, für die Spritzgussmassen mit Platzhalter eine Kapillare mit dem Durchmesser $D = 2 \text{ mm}$ verwendet. Im ersten Fall lag die maximal erreichbare Scherrate der Messung bei 38.400 s^{-1} . Diese wurde bei einer Stempelgeschwindigkeit von 500 mm/s erreicht. Für die größere Kapillare lag die maximal erreichbare Scherrate bei gleicher Stempelgeschwindigkeit bei 4.800 s^{-1} .

Metallographie und Gefügecharakterisierung

Probenpräparation

Für die Charakterisierung des Gefüges durch Lichtmikroskopie und Rasterelektronenmikroskopie wurden die Proben eingebettet und metallographisch präpariert. Das Einbetten erfolgte mit einem auf Epoxidharz basierten Einbettmittel (Araldit, Fa. Ciba). Um auch poröse Strukturen zuverlässig zu infiltrieren, fand das Einbetten bei einem Unterdruck von 200 mbar statt. Im Anschluss wurden die Proben auf einer Präparationsmaschine der Fa. Struers (Typ Abramin) mit SiC-Papier der Fa. Buehler bis auf eine Körnung von 4000 geschliffen sowie auf einem Poliertuch mit Diamantsuspensionen der Partikelgröße $9 \mu\text{m}$, $3 \mu\text{m}$ und $1 \mu\text{m}$ poliert. Es folgte eine Finalpolitur mit einer SiO_2 -Suspension, der eine 30% ige Wasserstoffperoxid-Lösung zugegeben war. Letztere entfernt den bei polierten Titanoberflächen auftretenden Schmierfilm, der die Gefügeanalyse beeinträchtigt. Zur Darstellung des Gefüges wurde die polierte Titanoberfläche mit einer Ätzlösung nach Kroll (3 Vol. \% Flußsäure, 30 Vol. \% Salpetersäure) für 30 s geätzt und für 5 min in destilliertem Wasser gespült.

Lichtmikroskopie

Für die lichtmikroskopische Untersuchung der Proben wurde ein Mikroskop der Fa. Olympus (Typ PMG3) verwendet, dessen Bilderzeugung auf dem Prinzip der inversen Auflichtmikroskopie beruht. Die Gefüge wurden mit einer Kamera der Fa. Jenoptik (Typ ProgRes 3008) digitalisiert.

Rasterelektronenmikroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) wurde dazu verwendet, die Proben hinsichtlich der Elementverteilung, der Topographie sowie möglicher Defekte wie Risse, Ausbrüche oder Poren zu untersuchen. Die Charakterisierung wurde auf einem REM der Fa. Zeiss (Typ Ultra55) durchgeführt, das mit einer energiedispersiven Röntgenstrahlen-Spektroskopie (EDX) ausgestattet war. Die Topographie der Proben wurde bevorzugt im Sekundärelektronen-Modus (SE-Modus), die Elementverteilung im Rückstreuелеktronen-Modus (BSE-Modus) dargestellt. Die Röntgenfluoreszenz wurde verwendet, um über den EDX-Detektor eine qualitative und in einigen Fällen auch eine quantitative Elementverteilung der Probenoberfläche zu bestimmen.

Transelektronenmikroskopie

Die Transelektronenmikroskopie (TEM) wurde dazu verwendet, die metastabilen Ni_4Ti_3 -Ausscheidungen der Ni-reichen NiTi-Legierungen zu analysieren. Die Messungen wurden mit einem TEM der Fa. Phillips (Typ CM20) mit einer Beschleunigungsspannung von 200 keV an der Ruhr-Universität Bochum durchgeführt. Zur Durchführung der Messung wurden dünne Lamellen aus der Probe mit einem fokussierten Gallium-Ionen-Strahl (Focused Ion Beam FIB) herausgeschnitten.

Partikelgrößenanalyse

Die Partikelgrößenverteilung der Ausgangspulver wurde mit einer Anlage der Fa. Fritsch (Typ Analysette 11) gemessen. Das Messprinzip ist die Beugung eines konvergierenden Laserstrahls an den Pulverpartikeln, die sich in Form einer verdünnten Suspension in einer Messküvette befinden. Um eine Sedimentation der Partikel während der Messung zu vermeiden, wurde Ultraschall angelegt. Für die Messung der Titan- und NiTi-Pulver bestand die Suspension aus einer Mischung der Pulver in einer Wasser-Glycerin-Lösung. Für die NaCl-Partikel war die Suspension ethanolbasiert. In der vorliegenden Arbeit wurden jeweils die d_{10} , d_{50} und d_{90} -Werte angegeben. Diese bedeuten, dass jeweils 10, 50 bzw. 90% der Partikel kleiner als der angegebene Wert sind.

Messung der Dichte und der Porosität

Zur Messung der Dichte nach dem Sintern sowie zur Bestimmung der Porosität und Porengröße beim Einsatz von Platzhalterwerkstoffen wurden folgende Methoden eingesetzt.

Geometrische Dichtemessung

Bei einfachen Probengeometrien wie Zylindern war die geometrische Dichtemessung eine einfache und schnelle Methode zur Ermittlung der Dichte. Hierzu wurden die Außenabmessungen der Probe bestimmt, das Volumen berechnet und die Probe gewogen. Die Dichte ergibt sich aus dem Quotienten Masse zu Volumen.

Archimedes-Methode für Bauteile mit geschlossener Porosität

Bei komplex geformten Bauteilen ist die geometrische Ermittlung des Volumens schwierig. In diesem Fall wurde die Dichtmessung nach dem Prinzip von Archimedes angewandt. Dieses basiert auf der Tatsache, dass die Auftriebskraft eines Körpers in Flüssigkeit der Gewichtskraft der verdrängten Flüssigkeit entspricht. Hierzu wird die Probe zuerst trocken an Luft gewogen (m_{trocken}), später die Masse der Probe in der Flüssigkeit ermittelt ($m_{\text{inFlüssigkeit}}$). Um ein Anhaften von Luftblasen an der Oberfläche bzw. in zur Oberfläche hin offenen Poren zu vermeiden, wurden die Proben 1 h in der Messflüssigkeit (in der Regel entsalztes Wasser) gekocht. Bei Kenntnis der Dichte der Flüssigkeit berechnet sich die Dichte der Probe nach Formel (3.10) zu:

$$\rho_{\text{probe}} = \frac{m_{\text{trocken}}}{m_{\text{trocken}} - m_{\text{inFlüssigkeit}}} \cdot \rho_{\text{flüssigkeit}} \quad (3.10)$$

Bei Kenntnis der theoretischen Dichte des Bulkmaterials ρ_{bulk} kann aus der ermittelten Dichte der Probe ρ_{probe} einfach die geschlossene Porosität der Probe $P_{\text{geschlossen}}$ errechnet werden:

$$P_{\text{geschlossen}} = \frac{\rho_{\text{bulk}} - \rho_{\text{probe}}}{\rho_{\text{bulk}}} \cdot 100 \text{ [in \%]} \quad (3.11)$$

Archimedes-Methode für Bauteile mit offener Porosität

Zur Dichtebestimmung von offenporösen Körpern muss das Volumen der offenen Poren bei der Messung berücksichtigt werden. Hierzu wird die Probe mit der Flüssigkeit vollständig infiltriert und die Masse der infiltrierten Probe $m_{\text{infiltriert}}$ bestimmt. Das Volumen des gesinteren Netzwerks kann über die klassische Archimedes-Methode ermittelt werden. Das Gesamtvolumen der Probe setzt sich zusammen aus dem Volumen des Netzwerks und dem Volumen der Poren:

$$V_{\text{gesamt}} = V_{\text{netzwerk}} + V_{\text{offenePorosität}} = \frac{m_{\text{trocken}} - m_{\text{inFlüssigkeit}}}{\rho_{\text{flüssigkeit}}} + \frac{m_{\text{infiltriert}} - m_{\text{trocken}}}{\rho_{\text{flüssigkeit}}} \quad (3.12)$$

Da das Gesamtvolumen V_{gesamt} der Quotient aus der Masse der Probe im trockenen Zustand m_{trocken} und der Dichte der Probe ρ_{probe} ist, ergibt sich:

$$\rho_{\text{probe}} = \frac{m_{\text{trocken}}}{m_{\text{infiltriert}} - m_{\text{inFlüssigkeit}}} \cdot \rho_{\text{flüssigkeit}} \quad (3.13)$$

Mögliche Fehlerquellen bei der Messung von $m_{\text{infiltriert}}$ sind eine unvollständige Infiltration der Poren mit der Flüssigkeit, ein Verdampfen der Flüssigkeit bei der Messung sowie eine Benetzung der Probenoberfläche mit der Flüssigkeit.

Quecksilberporosimetrie

Zur Bestimmung der Porengrößenverteilung der offenporösen Proben wurde die Quecksilberporosimetrie eingesetzt. Die Messungen wurden am belgischen Forschungszentrum VITO mit einem Gerät der Fa. ThermoScientific (Typ Pascal 240) durchgeführt, das mit einem Niederdruckaufsatz ausgestattet war. Auf diese Weise konnte bei der Messung ein Porengrößenbereich von 6 nm bis 900 μm abgedeckt werden. Das Quecksilber wird mit einem definierten Druck in die Poren des Probenkörpers gepresst. In der Washburn-Gleichung (3.14)

wird unter Annahme runder Kapillaren der Zusammenhang zwischen Druck p und Kapillarradius R_k wie folgt beschrieben:

$$p_k = \frac{2\sigma_s \cdot \cos \varphi}{R_k} \quad (3.14)$$

In die Gleichung fließen die Oberflächenspannung des Quecksilbers σ_s sowie der Benetzungswinkel des Quecksilbers auf der Probenoberfläche φ ein. Bei der Messung wird der Druck kontinuierlich gesteigert und aus dem in die Probe eindringenden Volumen des Quecksilbers auf die Porengrößenverteilung zurückgeschlossen.

Chemische Analyse

Die chemische Analyse der Sauerstoff-, Kohlenstoff- und Stickstoffgehalte der Proben wurde am Zentralinstitut Chemie (ZCH) der Forschungszentrum Jülich GmbH durchgeführt. Der Sauerstoff- und Stickstoffgehalt wurde mit dem Analysegerät der Fa. LECO (Typ TC-436) ermittelt. Das Messprinzip war die Heißextraktion im Heliumgasstrom mit anschließender Messung der Wärmeleitfähigkeit (Stickstoffgehalt) bzw. Infrarot-Spektroskopie (Sauerstoffgehalt). Der absolute Messfehler bei dieser Methode lag bei maximal $\pm 0,04$ Gew. %. Der Kohlenstoffgehalt wurde mit einem Analysegerät der Fa. LECO (Typ CS-344) durch Infrarot-Spektroskopie nach Verbrennung im Sauerstoff-Strom bestimmt. Der absolute Messfehler lag bei maximal $\pm 0,02$ Gew. %.

Differentielle Thermoanalyse und Thermogravimetrie (DTA/TGA)

Die Zersetzung des Platzhalterwerkstoffs Ammoniumhydrogenkarbonat sowie die thermische Zersetzung der Feedstock-Komponenten wurden durch eine Differentielle Thermoanalyse in Verbindung mit Thermogravimetrie (DTA/TG) charakterisiert. Zur Anwendung kam eine Thermowaage der Fa. Netzsch (Typ STA409C). Zur Analyse wird die Probe in einen Tiegel ($D = 6$ mm, $H = 10$ mm) gefüllt und mit konstanter Heizrate im Argon-Strom erhitzt. Gemessen wurde die Massenänderung mittels einer thermostatisch arbeitenden Präzisionswaage (Thermogravimetrie TG), die Rate der Massenänderung bezogen auf die Ausgangsmasse (Differentielle Thermogravimetrie DTG) sowie die Energiebilanz beim Aufheizen im Vergleich zu einer inerten Referenzprobe aus α - Al_2O_3 . Im Falle einer endothermen Reaktion (z.B. Schmelzprozess) weist die Energiebilanz einen positiven Wert auf, im Falle einer exothermen Reaktion (z.B. Zersetzungsreaktion) einen negativen Wert.

Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Die dynamische Differenzkalorimetrie (Differential Scanning Calometry DSC) wurde zur Bestimmung der Schmelzpunkte der in den Spritzgussmassen verwendeten Polymere [Cys11] sowie zur Bestimmung der Umwandlungstemperaturen von NiTi-Werkstoffen [Kro05, Men06, Men08, Köh09] verwendet. Hierfür stand an der Ruhr-Universität Bochum eine Anlage der Fa. TA Instruments (Typ 2920 MDSC) zur Verfügung. Für die Messung wurde eine Probenmenge von ca. 100 mg abgetrennt und mit einer Aufheizrate von 10 K/min in einem Al-Tiegel aufgeheizt bzw. abgekühlt. Die Messung der Schmelzpunkte der Polymere wurde im Temperaturbereich 20 bis 200°C durchgeführt. Die Messung der Umwandlungstemperatu-

ren der NiTi-Werkstoffe erfolgte im Temperaturbereich -100°C bis $+150^{\circ}\text{C}$. Bei der Probenpräparation ist darauf zu achten, dass die mechanische Bearbeitung der NiTi-Proben mit niedrigen Kräften erfolgt. Eine erhöhte Versetzungsdichte kann im ungünstigen Fall zu einer Änderung der Phasenumwandlungstemperaturen führen. Bei der DSC wird der Wärmestrom von bzw. zur Probe im Vergleich zum Wärmestrom einer leeren Messzelle bestimmt. Im Anschluss wird der massebezogene Wärmestrom über die Temperatur aufgetragen und die Umwandlungstemperaturen durch die Tangentenmethode graphisch ermittelt.

Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften

Hochporöse, Last tragende Titan-Implantate werden bevorzugt auf Druck belastet. Aus diesem Grund wurden die mechanischen Eigenschaften der in dieser Arbeit hergestellten porösen Titan-Formkörper bevorzugt im Druckversuch charakterisiert. Ergänzend wurden an Titanpulver-Platzhalter-Presskörpern Biegeversuche zur Bestimmung der Grünfestigkeit durchgeführt. Die Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften der pulvermetallurgisch hergestellten NiTi-Proben erfolgte im Zugversuch. Hochporöse NiTi-Werkstoffe wurden wiederum im Druckversuch getestet.

Biegeversuche zur Ermittlung der Grünfestigkeit von Titanpulver-Platzhalter-Presskörpern

Die Biegefestigkeit von Titanpulver-Ammoniumhydrogenkarbonat-Presskörpern wurde im 3-Punkt-Biegeversuch unter Berücksichtigung der Norm ISO 3995 durchgeführt [Lap05]. Die Geometrie der Biegestäbchen war $55,2 \times 10,2 \times 5 \text{ mm}$. Ein Teil der Biegeversuche wurden unmittelbar nach dem Pressen der Stäbchen durchgeführt. Zusätzlich wurden Biegestäbchen vor dem Test bis zu 10 Tage an Luft bei Raumtemperatur ausgelagert. Untersucht wurde die Abnahme der Biegefestigkeit durch eine bereits bei Raumtemperatur nachweisbare Platzhalterzerersetzung. Die Versuche wurden durch eine Bestimmung der Masseänderung in Abhängigkeit von der Auslagerungsdauer ergänzt.

Statische Druckversuche

Bei allen durchgeführten Druckversuchen wurde darauf geachtet, dass das in der DIN 50106 für Druckproben festgelegte Durchmesser-Höhe-Verhältnis von $1 \leq H_0/D_0 \leq 2$ eingehalten wurde. Zur Ermittlung der Druckfestigkeit des hochporösen Titans wurden zylindrische Probenkörper ($D = 6 \text{ mm}$, $H = 9 \text{ mm}$) über die Funkenerosion aus endgesinterten Halbzeugen herausgetrennt [Sch07, Sch09]. Die Halbzeuge waren durch uniaxiales sowie kalisostatisches Pressen hergestellt. Die Probenentnahme erfolgte in und senkrecht zur Pressrichtung. Um den Einfluss der Sintertemperatur auf die Druckfestigkeit zu bestimmen, waren die Halbzeuge bei 1200°C , 1300°C und 1400°C gesintert. Die Haltezeit wurde zu 1 und 3 h variiert. Von jedem Parametersatz wurden jeweils 5 Probekörper getestet. Die Makroporen waren im Bereich $125 - 250 \text{ }\mu\text{m}$ sowie $355 - 500 \text{ }\mu\text{m}$, die Porosität betrug 45, 60 und 70%. Die statischen Druckversuche erfolgten mit einer elektromechanischen Universalprüfmaschine der Fa. Zwick (Typ 1387) mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 0.5 mm/min . Die Stauchung der Proben wurde über induktive Wegaufnehmer gemessen, die auf den Druckplatten auflagen. Der Kraftverlauf wurde mit einer Kraftmessdose ($F_{\text{max}} = 50 \text{ kN}$) aufgezeichnet. Die Versuche wurden bis zu einer Deformation von 50 % durchgeführt. Der E-Modul, die Dehngrenze $\sigma_{d0.2}$ sowie die Druckfestigkeit σ_{40} wurden aus den Spannungs-Dehnungskurven graphisch ermittelt. In einem zusätzlichen Versuch wurde das Verformungsverhalten des Gefüges in-situ durch Rasterelektronenmikroskopie charakterisiert.

An den porösen NiTi-Formkörpern wurden bei einer über eine Klimakammer eingestellten Temperatur von 37°C statische Druckversuche an einer Prüfmaschine Instron-8801 durchge-

führt [Köh09, Köh11, Bra11]. Die Proben wurden aus warmgepressten Halbzeugen durch Funkenerosion herausgeschnitten und wiesen einen Durchmesser von $D = 7$ mm und eine Höhe von $H = 8$ mm auf. Nach der Funkenerosion wurden die Stirnflächen der Proben plan-geschliffen. Zuerst wurden weggeregelte Be- und Entlastungszyklen bis zu einer maximalen Stauchung von 50% mit einer Verformungsrate von 0.5 mm/min durchgeführt. Zum Vergleich wurde der Test auch an einer über das MIM-Verfahren hergestellten Ti-Proben mit Porositäten von 50% und 60% durchgeführt. Im Anschluss wurde eine detaillierte Studie durchgeführt, um die Anteile der pseudoelastischen Verformung und der irreversiblen plastischen Verformung zu ermitteln. Hierfür wurden die 51% porösen NiTi-Proben bis 4% und 16% gestaucht. Die Messungen wurden auch verwendet, um den Anteil I.) der reversibel absorbierten Energie $E_{rev.}$ in Folge elastischer Verformung, II.) der irreversibel dissipierten Energie $E_{diss.}$ in Folge der Phasenumwandlung sowie III.) der irreversibel absorbierten Energie $E_{plast.}$ aufgrund von plastischer Verformung zu bestimmen. Die gesamte absorbierte Energie $E_{abs.}$ ist die Summe aus $E_{diss.}$ und $E_{plast.}$.

Dynamische Druckversuche

Eine relativ einfache und schnelle Möglichkeit, das Ermüdungsverhalten von porösen Implantaten zu charakterisieren, sind Versuche in einem kraftgeregelten Zug-Druckpulsar (Schenck PHG N). Die Durchführung der dynamischen Versuche erfolgte am Institut für Werkstoffanwendungen im Maschinenbau (IWM) der RWTH Aachen. In der vorliegenden Arbeit wurden funkenerodierte Ti-Zylinder ($D = 10$ mm, $H = 15$ mm) mit einer Porengröße von 125 – 250 μm sowie 355 – 500 μm und einer Porosität von 60 % einer sinusförmigen Druck-Schwellbelastung mit einer Frequenz von 50 Hz unterzogen [Sch07, Sch09]. Das Verhältnis zwischen minimaler und maximaler Belastung $R = \sigma_{min}/\sigma_{max}$ lag einheitlich bei 0,1. Die maximale Belastung σ_{max} wurde zwischen 40 und 87,5% der $\sigma_{d0,2}$ -Dehngrenze variiert, die vorher im statischen Druckversuch ermittelt wurde. Die dynamischen Belastungstests wurden jeweils bis maximal 4,3 Millionen Belastungszyklen durchgeführt und danach die Proben ausgebaut. Nach dem Versuch wurde die bleibende plastische Verformung der Prüfkörper in Abhängigkeit von der aufgebrachten Last mit einem Messschieber bestimmt.

In gleicher Weise wurden auch NiTi-Zylinder ($D = 7$ mm, $H = 8$ mm) mit einer Porosität von 60 % und einer Porengröße im Bereich von 355 – 500 μm , die aus dem Feedstock NiTi-Nan07-BS00-NaCl02-60 hergestellt waren, dynamisch getestet. Eine weitere Variable war der Ausscheidungszustand der Ni_4Ti_3 -Phase. Jeweils 8 Proben wurden im gesinterten Zustand, jeweils 8 Proben im lösungsgeglühten Zustand (wärmebehandelt bei 900°C, 1 h, anschließend abgeschreckt) weitere 8 Proben im lösungsgeglühten und ausgelagerten Zustand (900°C, 1 h, Abschrecken, 450°C, 1 h) getestet. Die für die dynamischen Tests gewählte Belastung wurde in Abhängigkeit von der in den statischen Druckversuchen ermittelten 0,2%-Dehngrenze $\sigma_{d0,2}$ gewählt. Es erfolgte eine Belastung mit 40, 60, 80 und 150 % von $\sigma_{d0,2}$. Nach dem Ausbau der Proben wurde die bleibende plastische Verformung der Proben ermittelt.

Zusätzlich zu den dynamischen Tests bei einer Belastung im Bereich der 0,2%-Dehngrenze wurde die Ermüdung der Pseudoelastizität an 51% porösen NiTi-Proben durch dehnungskontrollierte Ermüdungstests charakterisiert [Köh09, Köh11, Bra11]. Die Messungen wurden an einer Prüfmaschine der Fa. Instron (Typ Instron-8801) in einer Klimakammer bei 37°C durchgeführt. Ein Belastungs-/Entlastungszyklus bis zu einer Stauchung von 4% wurde mit einer Deformationsgeschwindigkeit von 0,5 mm/min durchgeführt. Danach wurde der Zyklus mit einer Frequenz von 1 Hz (Deformationsgeschwindigkeit 43 mm/min) 230.000mal wiederholt. In ähnlicher Weise wurde eine Probe getestet, die bis zu einer Stauchung von 16 % vorverformt war. Hier wurde der Test aufgrund der starken Schädigung der Probe bereits nach 900 Zyklen beendet.

Zyklische Biegeversuche an Zahnimplantat-Prototypen

Neben den Standardmethoden zur Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften gibt es für jede Implantatgeometrie in der Regel einen spezifischen Belastungstest. Um die Dauerfestigkeit der beiden Zahnimplantat-Prototypen nachzuweisen, wurde ein dynamischer Belastungstest in Anlehnung an die Norm ISO 14801 durchgeführt. Die Ermüdungsversuche erfolgten beim Projektpartner Thommen Medical AG in einer servohydraulischen Universalprüfmaschine der Fa. Walter & Bai (Typ LFV 2PA). Für den Test wurde das Implantat in Araldit eingebettet und unter einem Winkel von 30° dynamisch belastet (**Abbildung 3.22**). Um eine fortschreitende Knochenresorption zu simulieren, wurde das Implantat so eingebettet, dass die oberen 3 mm der porösen Beschichtung freistanden und so nicht durch die Einbettmasse abgestützt waren. Die Krafteinleitung erfolgte über einen Stempel direkt auf den Kopf des dichten Titan-Kerns. In der Norm ISO 14801 wird streng genommen eine Krafteinleitung über eine Kugelkonstruktion gefordert, die durch eine Steckverbindung im Innensechskant des Zahnimplantats fixiert wird. Bei den vorliegenden Implantat-Prototypen wurde auf die Fertigung des Innensechskants aufgrund des hohen fertigungstechnischen Aufwands verzichtet, so dass eine Fixierung der Kugel gemäß der Norm nicht möglich war. Die dynamische Belastung der Prototypen erfolgte in einer 0,9 %igen Kochsalzlösung bei einer Temperatur von 37°C . Die Implantate wurden bis zu 2 Millionen Mal mit einer sinusförmigen Frequenz von 2 Hz und einer Last von 200 bzw. 300 N belastet. Die Last simuliert typische Kräfte, die beim Kauen an den Backenzähnen auftreten können. Ein Zahnimplantat erfüllt die Norm ISO 14801, wenn es die 2 Millionen Lastzyklen ohne Schädigung übersteht. Im Anschluss an die dynamische Prüfung erfolgte eine metallographische Nachuntersuchung des Gefüges.

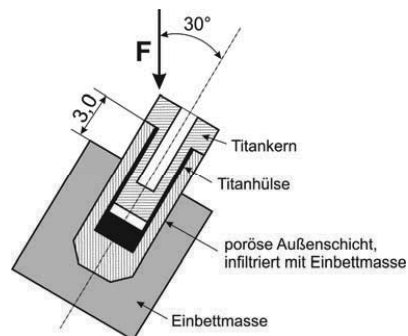


Abbildung 3.22: Schematischer Aufbau des Ermüdungstests für Zahnimplantate nach ISO 14801.

Statische Zugversuche

Zur Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften sowie der Formgedächtniseffekte der NiTi-Proben wurden statische Zugversuche an Flachzugproben durchgeführt. Die Probengeometrie war an die im Sonderforschungsbereich SFB459 „Formgedächtnistechnik“ übliche Probengeometrie angenähert (**Abbildung 3.23**). Die über das HIP-Verfahren mit anschließender Funkenerosion hergestellten Zugproben wurden in der entsprechenden Geometrie gefertigt. Bei den über das MIM-Verfahren hergestellten Zugproben lagen größere Abmessungen vor, da die Sinterschwindung geringer als erwartet war. In diesem Fall wurde der Probenhalter in der Zugprüfmaschine an die Endmaße der MIM-Zugproben angepasst. Die Zugversuche wurden an Zugprüfmaschinen der Fa. Zwick (Typ 1387 und 1470) durchgeführt. Die Kraftmessung erfolgte über eine 20kN-Kraftmessdose, die am oberen Stempel angebracht war. Die

Dehnung wurde über einen Dehnungsextensometer bestimmt, der direkt auf der Probe angebracht war. Die Zugversuche wurden einheitlich mit einer Verformungsrate von 0,5 mm/min durchgeführt. Eine Klimakammer ermöglichte die definierte Einstellung der Prüftemperatur im Bereich von -50°C bis 150°C .

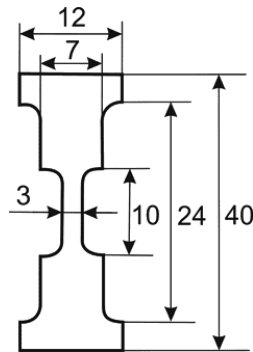


Abbildung 3.23: Geometrie der NiTi-Flachzugproben, hergestellt durch Funkenerosion aus HIP-Halbzeugen, Dicke 2 mm.

Zyklische Zugversuche

Um die funktionelle Ermüdung der pseudoelastischen Eigenschaften von MIM-Zugproben zu untersuchen, wurden Proben in den obengenannten Abmessungen im Zugschwellbereich zyklisch belastet. Die Be- und Entlastung erfolgte mit einer Verformungsrate von 0,1 mm/min. Die Tests wurden bei unterschiedlichen Temperaturen im Bereich von $20 - 40^{\circ}\text{C}$ an den obengenannten Zugprüfmaschinen durchgeführt. Die maximale Zyklenzahl war 50.

Zellkulturversuche

Für eine erste Einschätzung der biologischen Verträglichkeit von Implantatwerkstoffen werden in der Regel Zellkulturversuche durchgeführt. Hierbei werden isolierte Zellen außerhalb des lebenden Organismus in einem Nährmedium auf dem Implantatwerkstoff kultiviert und das Zellverhalten nach einer definierten Expositionsdauer analysiert (sog. *in vitro* Versuche). Für die Zellbesiedlung sind sowohl die Oberflächenmorphologie (z.B. Oberflächenrauigkeit) als auch die Freisetzung von Substanzen aus dem Werkstoff (z.B. Abgabe von Ionen) sowie elektrochemische Wechselwirkungen an der Grenzfläche von großer Bedeutung. Im günstigen Fall kommt es zu einer Adhäsion der Zellen mit nachfolgender Vermehrung auf der Werkstoffoberfläche. Überwiegen zelltoxische Einflüsse, sterben die Zellen im Versuchsverlauf ab. Die in dieser Arbeit dargestellten Zellkulturversuche an porösen Titan- und NiTi-Proben wurden in entsprechender Weise von den Kollegen am Universitätsklinikum Bergmannsheil der Ruhr-Universität Bochum durchgeführt.

Als Zelltyp für die *in vitro* Versuche wurden humane mesenchymale Stammzellen (human mesenchymal stem cell hMSC) ausgewählt, die z.B. aus dem Knochenmark entnommen werden können. MSCs sind multipotent, selbst replizierend und können in verschiedene Gewebearten wie Knochenzellen (Osteoblasten) oder Bindegewebszellen (Fibroblasten) differenzieren. Eine Differenzierung in Knochenzellen ist ein maßgeblicher Schritt bei der Bildung neuer

Knochensubstanz [Hay92, Pit99]. Aus diesem Grund haben hMSCs eine große Attraktivität für Zellkulturexperimente auf porösen Implantatwerkstoffen.

Die Zellkulturversuche wurden unter Berücksichtigung der Norm EN ISO 10993 durchgeführt. 1 ml der jeweiligen Zellsuspension (Anzahl der Zellen ca. 4×10^4 MSC) wurde in einer Nährlösung auf der Oberfläche der porösen Titan- bzw. NiTi-Proben kultiviert. Die Proben hatten einen Durchmesser von $D = 11$ mm und eine Höhe im Bereich von $H = 1,5 - 2,0$ mm. Für die Versuche wurde die Porengröße durch geeignete Fraktionierung des Platzhalters in den Bereichen $63 - 125 \mu\text{m}$, $125 - 250 \mu\text{m}$ und $355 - 500 \mu\text{m}$ variiert. Alle in dieser Arbeiten dargestellten Ergebnisse wurden an Proben im Zustand „as-sintered“ erzielt. Die Porosität lag jeweils bei ca. 60 %. Für jeden Parametersatz wurden für die Signifikanz der Ergebnisse mindestens 10 Proben verwendet. Vor den Zellkultuversuchen wurden alle Proben in einem Autoklaven bei 121°C in Wasserdampf bei Vorliegen eines Überdrucks sterilisiert. Im Anschluss wurden die Proben in einer Petrischale in den Kavitäten einer Zellkulturplatte positioniert. Nach einer Inkubationszeit von 24 h, 48 h, 8 Tage und 20 Tage unter den für diesen Zelltyp üblichen Zellkulturbedingungen (37°C , 95% Luftfeuchtigkeit, 5% CO_2), wurde die Zellbesiedlung der Implantatoberfläche durch Fluoreszenzmikroskopie analysiert. Hierzu wurden die Zellen mit einem Fluoreszenzfarbstoff eingefärbt und dieser durch Licht der Wellenlänge $\lambda = 494$ nm angeregt. Lebende Zellen erscheinen durch die Bildung des Farbstoffs Calcein-AM grün, avitale Zellen durch Bildung des Farbstoffs Prodigiumiodid rot. Der Anteil lebender und abgestorbener Zellen wurde durch Bildanalyse ermittelt. Um die Besiedlung der inneren Porenwände von porösen Titan- bzw. NiTi-Proben nachzuweisen, wurden die Proben an einer gesägten Sollbruchstelle gebrochen. Bei den NiTi-Proben wurde zusätzlich die Freisetzung von Ni-Ionen in das Zellkulturmedium mittels Atomabsorptionsspektroskopie AAS bestimmt.

Die Zellkulturexperimente liefern Anhaltspunkte über die Biokompatibilität der porösen Titan- bzw. NiTi-Werkstoffe hinsichtlich der Anhaftung und der Überlebensrate der Zellen unter Berücksichtigung materialspezifischer Kenngrößen wie Fremdphasen, Verunreinigungen oder Oberflächenbeschaffenheit der Sinterstege. Zellkulturtests liefern hingegen keine Aussage über die spätere funktionelle Bindung zwischen Implantat und menschlichem Knochen.

Einwachsen des Knochens im Tierversuch

Zum Nachweis der Osseointegration wurden poröse Titanzylinder (Porosität 60%, Porengröße $100 - 700 \mu\text{m}$) mit einem Durchmesser von $D = 5$ mm und einer Höhe von $H = 10$ mm in den Oberschenkelknochen von Hunden implantiert und das Einwachsen des Knochens in das poröse Implantat nach 4 und 12 Wochen untersucht. Die Versuche wurden in Auftrag der Fa. Synthes an der McGill University, Montreal, Kanada durchgeführt [Ste05] und sind in dieser Arbeit der Vollständigkeit halber gezeigt.

Korrosion

An porösen NiTi-Proben (60% Porosität, Porengröße $355 - 500 \mu\text{m}$) wurden am Klinikum Bergmannsheil der Ruhr-Universität Bochum Korrosionsexperimente in Anlehnung an die Norm EN ISO 10271:200 (Korrosionsprüfverfahren für dentale metallische Werkstoffe) durchgeführt. Die für das Korrosionsverhalten charakteristische Stromdichte-Potential-Kurve wurde in einer physiologischen Kochsalzlösung (0,9% NaCl-Lösung, $\text{pH} = 7,4$, $T = 23^\circ\text{C}$) mit dem Ziel gemessen, das Durchbruchpotential im Vergleich zu etablierten Implantatwerkstoffen zu ermitteln. In der Korrosionsapparatur wurde die poröse NiTi-Probe als Arbeitselektro-

de geschaltet. Die Kontaktierung der Probe erfolgte über einen Kohlenstoff-Leitkleber. Als Gegenelektrode diente eine Platin-Elektrode, als Referenzelektrode eine Ag/AgCl-Elektrode in 3M KCl-Lösung. Bei der Messung wurde eine Potentialrampe von 0 bis 2 V mit einer Geschwindigkeit von 1 mV/s durchfahren. Ermittelt wurden der Passivstrom I sowie das Durchbruchpotential E_D . Eine Angabe der Passivstromdichte ist bei den porösen NiTi-Proben nur bedingt möglich, da die spezifische Oberfläche der Probe nicht bekannt war. Als Referenz dienten schmelzmetallurgisch hergestelltes, dichtes NiTi sowie nach der Platzhaltermethode hergestelltes, poröses Ti-6Al-4V (60% Porosität, Porengröße 355 – 500 μm).

4. Pulvermetallurgie von porösem Titan

In der vorliegenden Arbeit wurden zwei Methoden entwickelt, um hochporöse, endkonturnahe Titanformkörper herzustellen, die Bearbeitung von gepressten Halbzeugen im ungesinterten Zustand (Grünbearbeitung) mit anschließender Sinterung sowie der Spritzgussprozess (Metal Injection Moulding MIM). Zur Einstellung einer definierten Porosität wurden in beiden Fällen geeignete Platzhalter eingesetzt. Im Folgenden werden die wesentlichen Verfahrensschritte zur reproduzierbaren Herstellung von Implantaten detailliert untersucht, das Potential beider Methoden anhand von Prototypen aufgezeigt sowie die spezifischen Eigenschaften anwendungsnah charakterisiert.

4.1 Optimierung der Grünbearbeitung von Presskörpern

Eine wichtige Voraussetzung, um ungesinterte Pulverpresskörper mechanisch bearbeiten zu können, ist eine ausreichende Stabilität. Um diese Randbedingung zu erfüllen, werden in der Pulvermetallurgie beim Pressen in der Regel organische Presshilfsmittel und Binder zugegeben. Nachteilig erhöhen diese aber auch das Risiko, dass die mechanischen Eigenschaften der gesinterten Bauteile durch Rückstände der Binderkomponenten (meist Kohlenstoff und Sauerstoff) beeinträchtigt werden. Dies gilt insbesondere für Titanwerkstoffe, die eine hohe Affinität zu Kohlenstoff und Sauerstoff aufweisen. Aus diesem Grund wurde im Folgenden untersucht, ob der Platzhalter neben seiner Funktion als Porenformer auch die Aufgabe als Presshilfsmittel und Binder übernehmen kann.

Einfluss des Platzhalters auf das Verdichtungsverhalten

Abbildung 4.1 zeigt die Ergebnisse einer Studie zum Pressen von Titanpulver-Platzhalter-Mischungen, bei der sowohl die Presskraft als auch der Platzhaltergehalt gezielt variiert wurde. Zum Vergleich wurden auch die reinen Ausgangspulver ohne Zugabe von Presshilfsmitteln verdichtet.

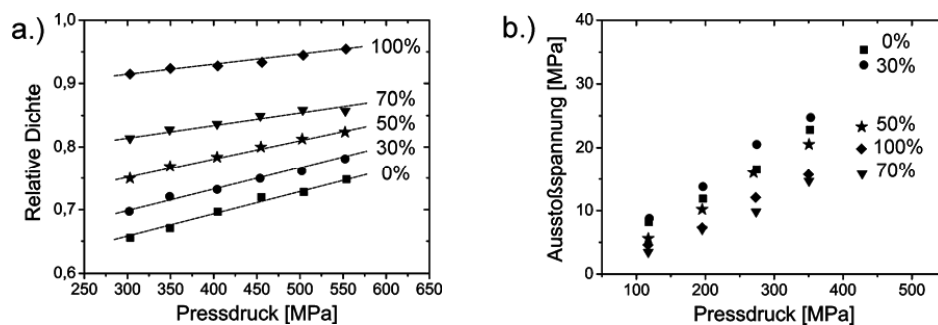


Abbildung 4.1: a.) Verdichtungskurven von Presskörpern aus Titan-Ammoniumhydrogenkarbonat-Pulvermischungen, sowie von Presskörpern aus den Einzelpulvern b.) Ausstoßspannungen von Presskörpern aus Titan-Platzhalter-Mischungen, sowie aus den Einzelpulvern, Angabe des Platzhalter-Gehalts in Vol. %, (Titanpulver Ti-6Fe02, Platzhalterfraktion AHC03, 355 – 500 µm) [Lap04, Lap05].

Es zeigte sich, dass die Verpressbarkeit des Ammoniumhydrogenkarbonats deutlich besser ist als die Verpressbarkeit des reinen Titanpulvers (**Abbildung 4.1a**). Bereits bei einem Pressdruck von 300 MPa liegt die relative Dichte der reinen Ammoniumhydrogenkarbonat-Presskörper bei über 90 % der theoretischen Dichte. Infolge ist es nicht überraschend, dass bei Titanpulver-Platzhalter-Mischungen die Pressdichte bei vorgegebenem Pressdruck mit steigendem Platzhalteranteil zunimmt. Gleichzeitig hat der Platzhalter auch eine schmierende Wirkung. Bei Gehalten von mehr als 50 Vol. % bewirkt der Platzhalter eine Reduzierung der Ausstoßspannung, wodurch beim Entformen das Risiko der Schädigung des Presskörpers durch Rissbildung infolge zu hoher Wandreibung minimiert wird.

Trotz der schmierenden Wirkung des Platzhalters ist beim uniaxialen Pressen von Pulver-Platzhalter-Mischungen das Verhältnis Höhe/Durchmesser limitiert, da mit dem Verhältnis zunehmende Dichtegradienten im Bauteil zu einem Verzug beim Sintern führen können. Bei der in der Arbeit verwendeten zylindrischen Pressform mit dem Durchmesser 60 mm lag das verwendete Verhältnis Höhe/Durchmesser bei max. 1:2, bei der Pressform mit Durchmesser 18 mm wurde es auf 2:3 erhöht. Um Bauteile mit einem Höhe/Durchmesser-Verhältnis > 1 herstellen zu können, bietet sich als Alternative das kalisostatische Pressen (KIP) an. Da bei dieser Verdichtungsform die Wandreibung weitgehend entfällt, können bei gleichem Pressdruck um ca. 10 % höhere Gründichten erreicht werden. Um das Potential des KIP-Verfahrens nachzuweisen, wurde durch kalisostatisches Pressen ein Formkörper mit einer Höhe von 80 mm und einem Durchmesser von 60 mm (Verhältnis 4:3) aus einer Mischung Titanpulver mit 70 Vol. % Ammoniumhydrogenkarbonat (Fraktion AHC03, 355 – 500 μm) hergestellt, der erfolgreich gesintert werden konnte [Bra01]. Kalisostatisch gepresste Proben zeigen den Nachteil, dass ihre Konturtreue nach dem Pressen relativ schlecht ist, so dass die schädigungsfreie Einspannung der Presskörper bei der Grünbearbeitung einen deutlich größeren Aufwand erfordert als bei uniaxial gepressten Halbzeugen.

Festigkeit Grünkörper

Die Pressdichte allein sagt wenig über die Stabilität und die maschinelle Bearbeitbarkeit von Presskörpern im Grünzustand aus. Aus diesem Grund wurde zusätzlich die Festigkeit uniaxial gepresster Probekörper aus Titanpulver-Platzhalter-Mischungen im ungesinterten Zustand (sog. Grünfestigkeit) untersucht und mit der Festigkeit von Presskörpern aus den reinen Ausgangspulvern verglichen [Lap04, Lap05]. **Abbildung 4.2** zeigt eine Übersicht der ermittelten Biegefestigkeiten in Abhängigkeit von Platzhalteranteil und Pressdruck. Trotz der guten Verpressbarkeit zeigten Presskörper aus reinem Ammoniumhydrogenkarbonat die geringsten Festigkeiten, was auf die Sprödigkeit des Platzhalterwerkstoffs zurückzuführen ist. Entsprechend nimmt auch die Grünfestigkeit von Titanpulver-Platzhalter-Presskörpern mit zunehmendem Platzhalteranteil ab. Zur Realisierung der Prototypen wurden für die Herstellung der Halbzeuge Pressdrücke im Bereich von 350 – 400 MPa gewählt. Bei einem Platzhaltergehalt von 70 Vol. % ergab sich eine Grünfestigkeit von 3 – 4 MPa, die für die Einspannung der Halbzeuge und die nachfolgende mechanische Bearbeitung im Grünzustand ausreichend war. Auf höhere Pressdrücke wurde verzichtet, da sich beim Auspressen vermutlich aufgrund der mit dem Pressdruck steigenden elastischen Rückfederung bereits vereinzelt Risse in den Halbzeugen bildeten.

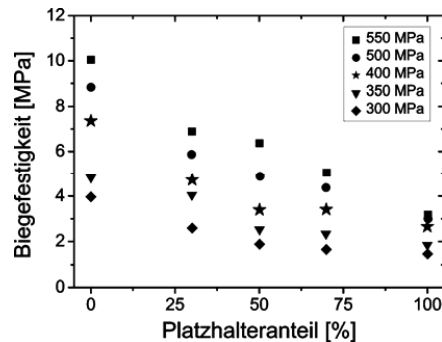


Abbildung 4.2: Einfluss des Platzhaltergehalts und des Pressdrucks auf die Biegefestigkeit der Grünkörper, (Titanpulver Ti-GfE02, Platzhalter AHC03, Fraktion 355 – 500 μm) [Lap04].

Die Grünfestigkeit von Titanpulver-Platzhalter-Presskörpern wird davon bestimmt, ob die Anzahl der Partikelkontakte Titan-Titan, Titan-Platzhalter oder Platzhalter-Platzhalter überwiegt. Bei der Verdichtung bilden sich durch die mikroplastische Deformation der Oberflächen der irregulär geformten Titanpartikel relativ stabile Verbindungen an den Grenzflächen benachbarter Partikel aus, die im Wesentlichen für die Stabilität der gepressten Grünkörper verantwortlich sind. Im Gegensatz dazu ist die Bindung von benachbarten Platzhalterpartikeln aufgrund der Sprödigkeit des Ammoniumhydrogenkarbonats relativ schwach, so dass diese Kontaktstellen nur geringfügig zur Stabilität des Grünkörpers beitragen. Direkte Kontakte Titan-Platzhalter liegen in ihrer Stabilität zwischen den beiden obengenannten Bindungsarten. Durch theoretische Überlegungen kann gezeigt werden, dass mit steigendem Verhältnis der Partikelgrößen Platzhalter/Titan die Wahrscheinlichkeit von Titan-Titan-Kontakten zunimmt [Lap05]. Bei der Verwendung grober Platzhalterfraktionen (z.B. AHC03, 355 – 500 μm) werden für die Verdichtung zwar höhere Kräfte benötigt, jedoch ergeben sich aufgrund der deutlichen Zunahme an Titan-Titan-Kontakten im Vergleich zu feinen Platzhalterchargen (z.B. AHC01, 63 – 125 μm) bei gleichem Platzhalteranteil eine höhere Grünfestigkeit und somit eine bessere Handhabbarkeit bei der Grünbearbeitung. Auch beim nachfolgenden Sinterprozess ist eine bessere Versinterung der Titanpartikel und somit die Ausbildung eines stabileren Netzwerks zu erwarten.

Bei größeren Halbzeug- und Bauteildimensionen kann es möglich sein, dass die Grünfestigkeit der Halbzeuge von 3 – 4 MPa für die mechanische Bearbeitung nicht mehr ausreicht. Weiterhin besteht das Risiko, dass die Bauteile nach der Platzhalterentfernung ihre Form unter dem Eigengewicht verlieren, bevor die Stabilisierung des Netzwerks durch Sinterprozesse einsetzt. In diesem Fall besteht die Option, bei der Formgebung zusätzliche organische Binder (z.B. Polyvinylalkohol PVA) einzusetzen, auch wenn dadurch nach dem Sintern höhere Verunreinigungsgehalte in Kauf genommen werden müssen.

Zersetzung des Platzhalters Ammoniumhydrogenkarbonat

Die Zersetzung des Platzhalters Ammoniumhydrogenkarbonat wurde mittels Differentialthermoanalyse DTA sowie Thermogravimetrie TGA an einer Pulverschüttung untersucht. Die DTA-Messung bestätigt den endothermen Verlauf der Zersetzung, die gemäß der Gleichung (4.1) abläuft:



Abbildung 4.3 zeigt, dass die Zersetzung bei Temperaturen $> 60^\circ\text{C}$ nachweisbar einsetzt und verstärkt im Temperaturbereich $90 - 150^\circ\text{C}$ abläuft. In diesem Bereich unterstützt die Verdampfung des Wassers den raschen Abtransport der Reaktionsprodukte. Bei der gezeigten Heizrate von 5 K/min war die Zersetzung bei 157°C vollständig abgeschlossen. Bei einer höheren Heizrate von 10 K/min wurde eine Verschiebung dieser Temperatur auf $161 - 168^\circ\text{C}$ beobachtet. Im Anschluss wurde der Platzhalter bei der Herstellung der Druckproben und der Implantat-Prototypen einheitlich bei 150°C ausgetrieben. Vorteil der relativ hohen Temperatur ist der Abtransport des Wassers über die Gasphase sowie der raschere Reaktionsverlauf. Bei der Zersetzung ist darauf zu achten, dass der Prozess in einem Trockenschrank mit Abzug durchgeführt wird, da bei der Reaktion das stechend riechende Gas Ammoniak NH_3 entsteht.

Beim Austreiben des Platzhalters aus dem gepressten Halbzeug ist zu berücksichtigen, dass die Dauer bis zur vollständigen Entfernung des Platzhalters von der Wandstärke des Bauteils abhängt. Da neben der eigentlichen Zersetzungsreaktion vor allem die Gasdiffusion über die gebildeten Porenkanäle den Reaktionsfortschritt entscheidend beeinflusst, dauert die Entfernung des Platzhalters aus einem gepressten Halbzeug deutlich länger als die Zersetzung des reinen Platzhalterpulvers [Lap04]. Bei einem Zylinder mit einem Durchmesser von 60 mm und einer Höhe von 20 mm dauerte die Platzhalterentfernung ca. 8 h , der oben erwähnte kaltisostatisch gepresste Formkörper (Durchmesser 60 mm , Höhe 80 mm) musste für 24 h wärmebehandelt werden. Die vollständige Platzhalterentfernung wurde über Bestimmung des Masseverlusts bei Kenntnis des Platzhaltergehalts nachgewiesen. Grundsätzlich ist es für jede neue Bauteilgeometrie empfehlenswert, die Dauer bis zur vollständigen Platzhalterentfernung durch eine entsprechende Versuchsreihe zu ermitteln.

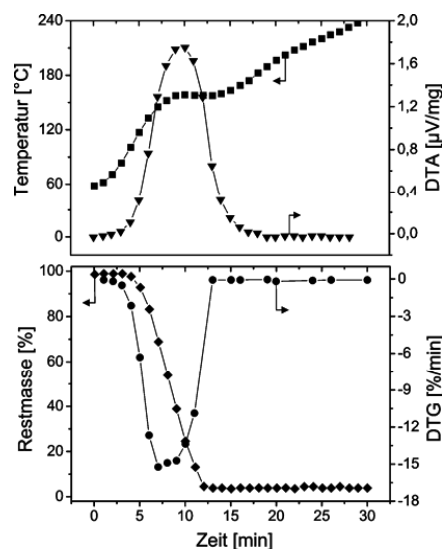


Abbildung 4.3: Differential-Thermoanalyse der Zersetzung des reinen Platzhalters Ammoniumhydrogenkarbonat an Luft in Abhängigkeit von der Temperatur, Heizrate 5 K/min , Masseänderung und Differentialthermogravimetrie DTG der Zersetzung des Platzhalters Ammoniumhydrogenkarbonat [Lap05].

Bei einer mehrtägigen Lagerung von Pulver-Platzhalter-Presskörpern an Luft zeigte sich, dass es bereits bei Raumtemperatur zu einer merklichen Zersetzung des Platzhalters kommen kann. Überraschend war der Befund, dass unter diesen Bedingungen die Zersetzung des Platzhalters in einem Presskörper deutlich rascher erfolgte als bei einer unter gleichen Bedingungen ausgelagerten Ammoniumhydrogenkarbonat-Pulverschüttung [Lap05]. Als mögliche Ursachen für den Befund wurden die Erhöhung der zugänglichen Oberfläche infolge von Rissbildung in den Platzhalterpartikeln beim Pressvorgang sowie eine katalytische Wirkung der mit dem Platzhalter in Kontakt stehenden Titan-Partikel diskutiert. **Abbildung 4.4** fasst das Ergebnis einer Studie zusammen, die an Presskörpern mit einem konstanten Platzhaltergehalt von 70 Vol. % durchgeführt wurde. Bereits nach einem Tag lag der Masseverlust des Platzhalters bei über 10 %. Innerhalb von 10 Tagen hatte sich der Platzhalter dann fast vollständig aus den Proben verflüchtigt. Aufgrund der hygroskopischen Eigenschaften von Ammoniumhydrogenkarbonat wird vermutet, dass die Zersetzung durch die Luftfeuchte begünstigt wird. Die mit der Zersetzung verbundene Zunahme der Porosität führt zu einer deutlichen Reduzierung der Biegefestigkeit im Grünzustand, so dass die Stabilität für eine Grünbearbeitung bereits nach einem Tag nicht mehr ausreicht. Nach 9 – 10 Tagen zerbröckelten die Proben ohne Einwirkung von außen. Eine bewährte Lösung, Presskörper für mehrere Tagen ohne Platzhalterverlust zu lagern, ist das Einschweißen in eine Kunststoffolie.

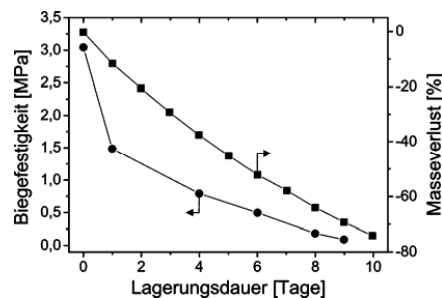


Abbildung 4.4: Abnahme der Biegefestigkeit und Masseverlust von Titan-Platzhalter-Presskörpern (Ti-GfE02, 70 Vol.% Platzhalter AHC03, 355 – 500 µm, Pressdruck 400 MPa) bei Lagerung bei Raumtemperatur (25°C) an Luft [Lap04].

Optimierung der Sintertemperatur und Sinterschwindung

Eine wesentliche Herausforderung bei der endkonturnahen Formgebung über die mechanische Bearbeitung im Grünzustand ist die nachfolgende Sinterung. Die Sinterschwindung muss so reproduzierbar beherrscht werden, dass im Idealfall das angestrebte Endmaß ohne zusätzliche Bearbeitungsschritte erreicht wird. Weiterhin ist für eine reproduzierbare Bauteilherstellung zu beachten, dass die Sinteraktivität der verwendeten Titanpulver-Chargen weitgehend konstant bleibt. So kann z.B. eine Änderung der Partikelgrößenverteilung die nach dem Sintern vorliegende Mikroporosität innerhalb der Sinterstege so stark beeinflussen, dass sich die Sinterschwindung und die mechanischen Eigenschaften des Bauteils bei sonst gleichen Herstellungsparametern signifikant ändern.

Sinterverhalten von Titanpulver-Presskörpern ohne Platzhalter

Um den Einfluss der Partikelgröße des reinen Titanpulvers auf die Sinterschwindung und die resultierende Mikroporosität zu demonstrieren, wurde die Pulvercharge Ti-GfE01 durch Sieben in 5 Fraktionen zerlegt und anschließend das Ausgangspulver sowie die einzelnen Frakti-

onen mit gleichen Parametern verpresst und gesintert. Zum Vergleich wurden Probekörper aus dem Titanpulver Ti-GfE02 mit identischen Parametern hergestellt. Hierbei handelt es sich nominell um das gleiche Pulver des gleichen Herstellers (Titan-Pulver < 75 µm), jedoch um eine andere Charge. Die Partikelgrößenverteilung des Pulvers Ti-GfE02 weist einen höheren Feinanteil aus (vgl. **Tabelle 3.1**). Aus jeder Fraktion der Charge Ti-GfE01 sowie aus den beiden Ausgangspulvern Ti-GfE01 und Ti-GfE02 wurden Presskörper (Abmessungen Ø 18 mm, Höhe ca. 14 mm) hergestellt. Der Pressdruck war einheitlich 350 MPa. Die Zylinder wurden bei 1200°C für 2 h in einem Ofenlauf gesintert.

Tabelle 4.1 verdeutlicht einige wesentliche Punkte, die bei der endkonturnahen Sinterung von Pulverpresskörpern beachtet werden müssen. Aus den Grundlagen der pulvermetallurgischen Formgebung ist bekannt, dass die Gründichte von Pulverpresskörpern bei vorgegebenem Pressdruck mit abnehmender Partikelgröße abnimmt. Physikalische Ursache hierfür ist die Zunahme der inneren Reibung bei der Verdichtung feinerer Pulverchargen aufgrund der höheren Anzahl von Partikel-Partikel-Kontakten sowie von Partikel-Matrizenwand-Kontakten [Hau82]. Zusätzlich resultiert beim Pressen in starren Matrizen aus der Wandreibung ein Dichtegradient im Bauteil, der die wesentliche Ursache für die spätere Anisotropie der Sinterschwindung ist. Ein Blick auf die Sinterdichte zeigt die stark unterschiedliche Sinteraktivität der einzelnen Pulverfraktionen, die in der mit abnehmender Partikelgröße zunehmenden spezifischen Oberfläche begründet liegt. So kann die Fraktion < 20 µm trotz der geringen Gründichte von 66,1 % bei 1200°C beinahe dicht gesintert werden (Sinterdichte 98,4 %), während die Fraktion 63 – 90 µm trotz deutlich höherer Gründichte von 70,6 % eine wesentlich geringere Sinterdichte von lediglich 81,8 % zeigt. Die **Abbildung 4.5** verdeutlicht diese Zusammenhänge anhand der zugehörigen Mikrogefüge des Pulvers Ti-GfE01 im Anlieferungszustand sowie der einzelnen Fraktionen desselben Pulvers.

Tabelle 4.1: Verdichtungs- und Sinterverhalten von Presskörpern aus den fünf abgesiebten Fraktionen des Titanpulvers Ti-GfE01 (Abmessungen Ø 18 mm, Höhe 14 mm, Pressdruck 350 MPa, Sinterparameter 1200°C, 2h).

Fraktion [µm]	< 20	20-32	32-45	45-63	63-90
relative Gründichte	0,661	0,680	0,695	0,705	0,706
relative Sinterdichte	0,984	0,956	0,896	0,845	0,818
Axiale Schwindung [%]	11,2	9,7	7,2	5,3	4,3
Radiale Schwindung [%]	13,0	11,1	8,7	6,2	5,0

Wird dieses Ergebnis nun auf die beiden laut Hersteller nominell gleichen, in ihrer Partikelgrößenverteilung aber unterschiedlichen Chargen Ti-GfE01 und Ti-GfE02 übertragen (**Tabelle 4.2**), ist es nicht überraschend, dass sich die Charge mit dem höheren Feinanteil (Ti-GfE02) schlechter verdichten lässt, später jedoch die höhere Sinterdichte und die größere Anisotropie der Sinterschwindung zeigt.

Tabelle 4.2: Verdichtungs- und Sinterverhalten der beiden Titanpulver Ti-GfE01 und Ti-GfE02 (Pressdruck 350 MPa, Sinterparameter 1200°C, 2h).

Pulver	Ti-GfE01	Ti-GfE02
Partikelgrößenverteilung [µm]	d ₁₀ = 27,2; d ₅₀ = 52,5, d ₉₀ = 88,9	d ₁₀ = 24,0; d ₅₀ = 48,3, d ₉₀ = 85,0
relative Gründichte	0,710	0,630
relative Sinterdichte	0,851	0,900
Axiale Schwindung [%]	5,5	8,9
Radiale Schwindung [%]	6,2	11,9

Für die endkonturnahe Sinterung von im Grünzustand bearbeiteten Bauteilen bedeutet dies, dass für eine reproduzierbare Fertigung Pulverchargen verwendet werden müssen, die sich in ihrer Partikelgrößenverteilung so gering wie möglich unterscheiden. Bei einer großtechnischen Fertigung sind deshalb eine enge Absprache mit dem Pulverhersteller und eine sorgfältige Qualitätskontrolle des Ausgangspulvers notwendig. Als Alternative besteht die Möglichkeit, für jede Pulvercharge die Sinterschwindung durch eine eigene Sinterstudie zu bestimmen. Um die Anisotropie der Sinterschwindung zu reduzieren, kann es vorteilhaft sein, die Halbzeuge kaltisostatisch zu verpressen [Sch07] oder bei niedrigem Druck uniaxial gepresste Halbzeuge kaltisostatisch nachzuverdichten [Tun09].

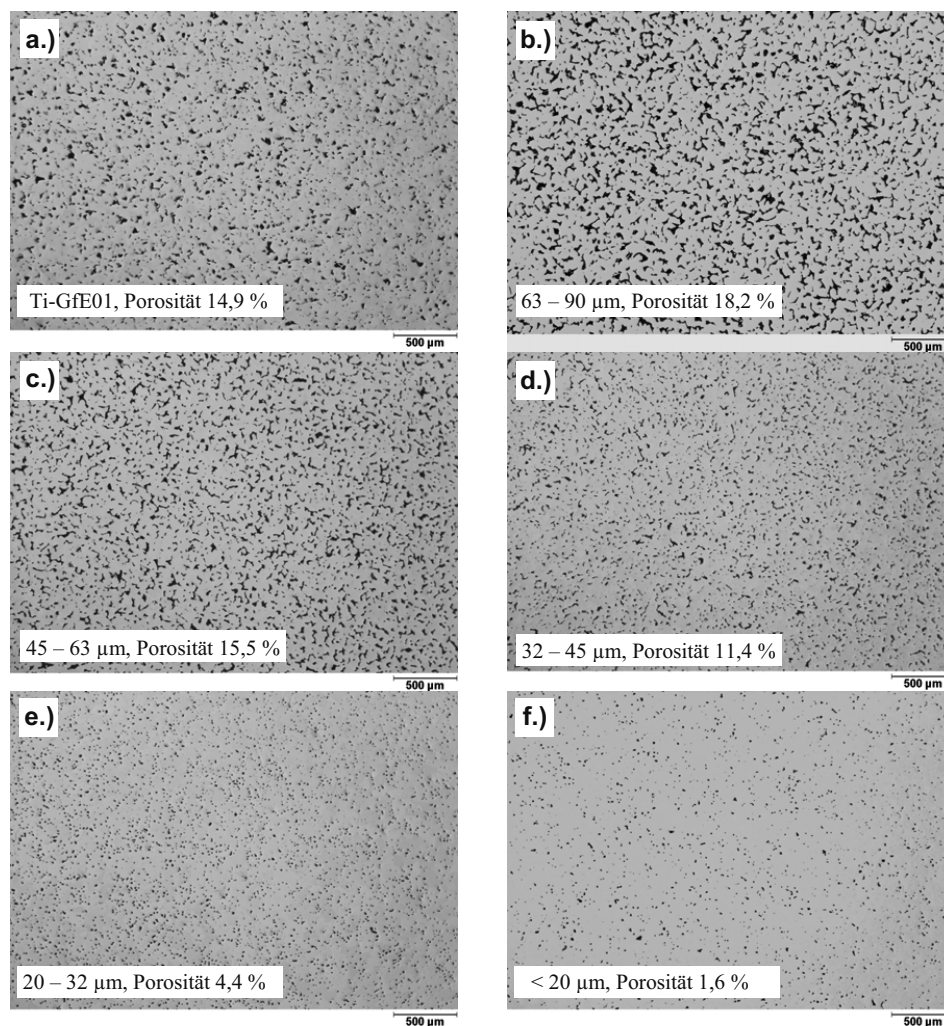


Abbildung 4.5: Einfluss der Partikelfraktion auf die Porosität der gesinterten Titan-Proben ohne Platzhalter (Pulver Ti-GfE01, Pressdruck 350 MPa, Sinterparameter 1200°C, 2 h **a.)** Ausgangspulver Ti-GfE01 **b.)** Fraktion 63 – 90 µm **c.)** Fraktion 45-63 µm **d.)** Fraktion 32-45 µm **e.)** Fraktion 20-32 µm **f.)** Fraktion < 20µm.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde für das Pulver Ti-GfE01 der Einfluss der Gründichte, der Sintertemperatur sowie der Haltezeit auf die relative Dichte nach dem Sintern bestimmt. Hierzu wurden Proben (\varnothing 18 mm, Höhe 14 mm) bei 117, 195, 273, 350 sowie 429 MPa verdichtet und bei 1200°C und 1300°C für jeweils 1 h und 3 h gesintert (**Abbildung 4.6**). Aus dem Diagramm wird ersichtlich, dass bei Verwendung dieser Pulvercharge selbst bei einer Sintertemperatur von 1300°C und einer Haltezeit von 3 h eine Mikroporosität von 7 – 8 % verbleibt.

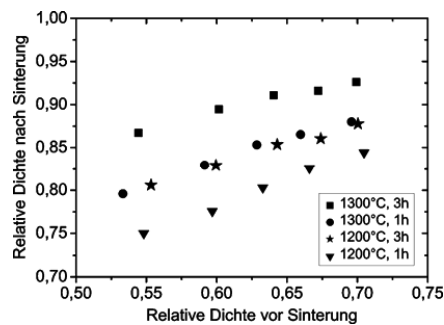


Abb. 4.6: Sinterstudie zur Ermittlung der relativen Sinterdichte von Presskörpern aus reinem Titanpulver (Ti-GfE01) in Abhängigkeit von der Gründichte, Sintertemperatur und Haltezeit (Pressdruck 117 MPa, 195 MPa, 273 MPa, 350 MPa, 429 MPa) [Lap05].

Beim Sintern von Titanpulvern ist die reversible Phasenumwandlung von α -Ti \rightarrow β -Ti zu beachten, die bei der in der vorliegenden Arbeit relevanten Reinheit Titan grade 4 bei einer Temperatur von etwa 950°C liegt [Pet96]. Bei Überschreiten dieser Temperatur kommt es durch die Umwandlung vom hexagonalen α -Ti zum kubisch raumzentrierten β -Ti zu einer Volumenabnahme beim Aufheizen sowie einer Volumenzunahme beim Abkühlen [Pet02]. In der vorliegenden Arbeit wurde in keinem Fall ein Einfluss dieses Volumensprungs auf die Maßhaltigkeit und Stabilität der gesinterten Titanformkörper beobachtet.

Bei niedrigen Temperaturen kann die Sinteraktivität durch einen teilweisen Ersatz des Ti-Pulvers durch ein TiH_2 -Pulver erhöht werden [Bra00a, Bra00b, Brae11]. Bei Temperaturen oberhalb von 400°C zersetzt sich das Titanhydrid TiH_2 im Vakuum und bewirkt so ein Aufbrechen der auf dem Titanpulver vorhandenen Oxidschicht. Auf diese Weise wird die Sinteraktivität des Pulvers erhöht. Ein signifikanter Einfluss des TiH_2 wird vor allem bei niedrigeren Sintertemperaturen bis etwa 1200°C beobachtet und verringert die Mikroporosität weiter. Ein Nachteil ist jedoch die deutlich schlechtere Verpressbarkeit des spröden TiH_2 -Pulvers, die zudem auch mit einem erhöhten Matrizenverschleiß gekoppelt ist. Wird die Sintertemperatur auf 1300°C erhöht, ist der Effekt kaum noch nachweisbar. Aus diesem Grund wurde für die Realisierung der Implantat-Prototypen auf die Zugabe von TiH_2 verzichtet.

Sinterswindung von hochporösen Titan-Formkörpern, hergestellt mit Platzhaltern

Das Sintern von hochporösen Ti-Formkörpern im Vakuum wurde an Titanpulver-Platzhalter-Presskörpern nach der Platzhalterentfernung untersucht. Das Titanpulver (Ti-GfE01) wurde mit der Platzhalterfraktion AHC03 (355 – 500 μm) gemischt. Der Platzhaltergehalt wurde zu 0, 30, 50 und 70 Vol. % variiert. Nach dem Mischen wurden Zylinder mit einem Durchmesser von 18 mm und einer Höhe von ca. 10 mm gepresst. Die verwendeten Pressdrücke waren 117, 195, 273, 350 und 429 MPa. Nach der Platzhalterentfernung wurden die Proben bei 1200°C

und 1300°C für jeweils 3 h gesintert. **Abbildung 4.7** vergleicht die relative Dichte der Probekörper vor und nach dem Sintern für die beiden Sintertemperaturen. In beiden Fällen wird der Unterschied zwischen Grün- und Sinterdichte immer geringer, je höher der Platzhaltergehalt in den Probekörpern ist. Dies deutet darauf hin, dass in erster Linie die Schwindung der Mikroporen innerhalb der Sinterstege für die Gesamtschwindung verantwortlich ist. Die durch den Platzhalter erzeugten Makroporen behalten ihre Maße beim Sintern weitgehend bei. Erwartungsgemäß nimmt die relative Dichte nach dem Sintern bei einer Erhöhung der Sintertemperatur von 1200°C (**Abbildung 4.7a**) auf 1300°C (**Abbildung 4.7b**) zu, wenn die anderen Parameter beibehalten werden.

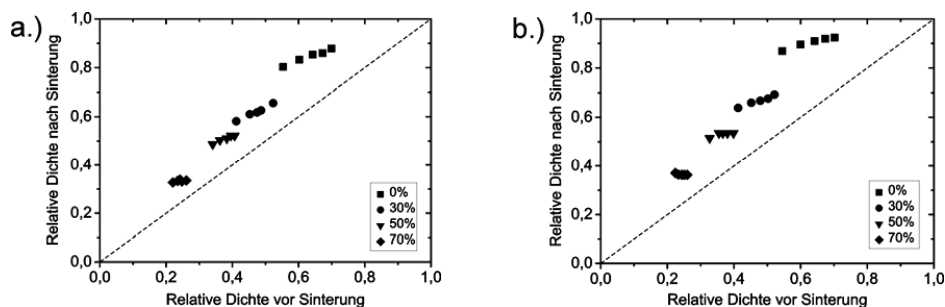


Abbildung 4.7: Vergleich der relativen Dichten vor und nach dem Sintern von uniaxial gepressten Titan-Presskörpern und Titanpulver-Platzhalter-Presskörpern in Abhängigkeit von dem Platzhaltergehalt [in Vol. %] und von der Sintertemperatur (Titanpulver Ti-GfE01, Pressdrücke 117, 195, 273, 350, 429 MPa, Platzhalterfraktion AHC03, 355 – 500 µm) a.) 1200°C, 3h b.) 1300°C, 3h [Lap04].

Abbildung 4.8 fasst die Ergebnisse der Sinterschwindung in axialer und radialer Richtung zusammen. Aus der Betrachtung des Schwindungsverhaltens in Abhängigkeit von Pressdruck, Platzhalteranteil sowie Sintertemperatur können die folgenden Schlussfolgerungen gezogen werden.

- Erwartungsgemäß nimmt bei vorgegebener Sintertemperatur die Sinterschwindung mit steigendem Pressdruck ab, da die Sinterung der Titanpartikel bei einem höheren Verdichtungsgrad einsetzt.
- Die Sinterschwindung ist in radialer Richtung in der Regel höher als in axialer Richtung. Die Ursache sind vermutlich Dichtegradienten und Vorzugsorientierungen im Presskörper, die durch den uniaxialen Pressvorgang in einer starren Matrice und die damit verbundene Wandreibung hervorgerufen werden. Eine Ausnahme stellen die Probekörper mit Platzhaltergehalten > 50 Vol. % dar. Hier liegt die axiale Schwindung in der gleichen Größenordnung wie die radiale Schwindung oder ist dieser gegenüber sogar leicht erhöht.
- In radialer Richtung ist die Sinterschwindung nahezu unabhängig vom Platzhalteranteil. Dies ermöglicht die Herstellung von Proben mit einer stufenweisen Gradierung der Porosität senkrecht zur Pressrichtung, ohne dass es beim Sintern zu einem Verzug der Proben oder zu einer Schädigung an der Grenzfläche kommt.
- In axialer Richtung ergibt sich mit zunehmendem Platzhalteranteil und Pressdruck eine immer stärkere Differenz in der Sinterschwindung beim Vergleich von Probekörpern mit und ohne Platzhalter. Auch die Erhöhung der Sintertemperatur führt zu einer Verstärkung des Effekts. Als Ursache für die mit steigendem Platzhalteranteil zunehmende Anisotropie der Sinterschwindung in axialer Richtung werden bei Platzhalter-

gehalten > 50 Vol. % vermehrt auftretende direkte Kontakte von benachbarten Platzhalterpartikeln gesehen, die beim Pressen den Querschnitt des Presskörpers zunehmend abstützen und so eine verringerte Grunddicke des dazwischen angeordneten Netzwerks aus Titanpartikeln bewirken. Die Folge einer niedrigeren Grunddicke des Titan-Netzwerks ist eine höhere Sinterschwindung beim nachfolgenden Sinterprozess, sofern die gleichen Sinterparameter verwendet werden.

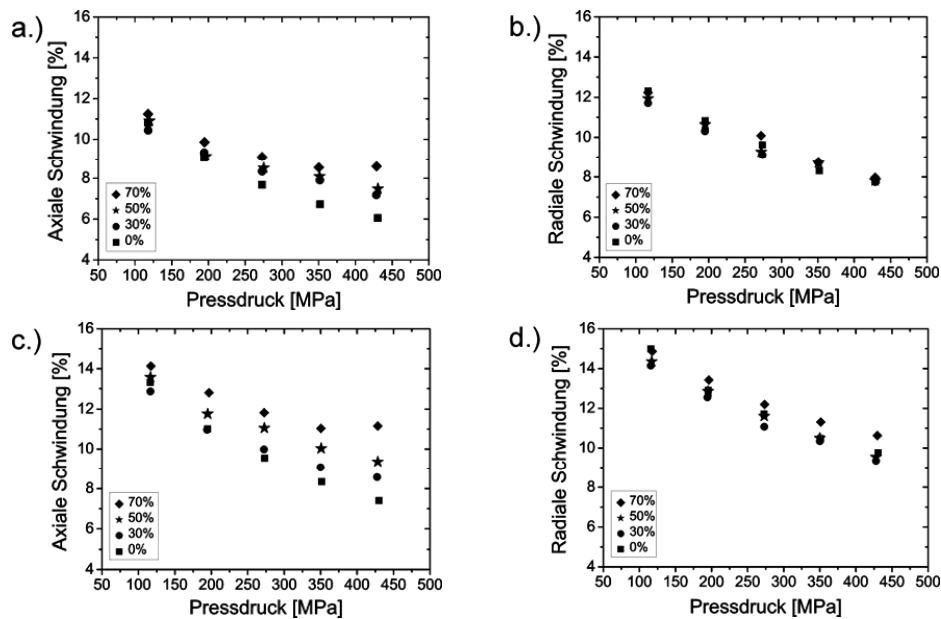


Abbildung 4.8: Vergleich der Schwindung von uniaxial gepressten Titan-Presskörpern mit Titanpulver-Platzhalter-Presskörpern in Abhängigkeit von Platzhaltergehalt [in Vol. %], Pressdruck und Sinterparameter (Titanpulver Ti-GfE01) **a.)** Axiale Schwindung bei 1200°C, 3 h **b.)** Radiale Schwindung bei 1200°C, 3 h **c.)** Axiale Schwindung bei 1300°C, 3 h **d.)** Radiale Schwindung bei 1300°C, 3 h [Lap04].

Die bisher gezeigte Sinterstudie an Titanpulver-Platzhalter-Presskörpern wurde einheitlich mit der Platzhalterfraktion AHC03 (355 – 500 μm) durchgeführt. Mit dieser Platzhalterfraktion werden Porengrößen erzeugt, die für das Einwachsen des Knochens als besonders geeignet diskutiert werden [Win02]. Wird die Dimension des Implantats jedoch zu sehr kleinen Abmessungen verringert, wie dies z.B. bei den Zahnimplantat-Prototypen der Fall ist, kann es aus geometrischen Gründen notwendig werden, die Platzhaltergröße zu verringern. Wie aus der technischen Zeichnung (**Abbildung 3.9**) hervorgeht, liegt die angestrebte Wandstärke der porösen Beschichtung bei 1,05 mm, so dass mit der groben Platzhalterfraktion AHC03 lediglich 2 – 3 Porenlagen realisiert werden könnten. Dies ist aus Stabilitätsgründen nicht Ziel führend. Aus diesem Grund wurde eine weitere Sinterstudie durchgeführt, in der der Einfluss der feineren Platzhalterfraktion AHC02 (125 – 250 μm) untersucht wurde. Zur Erhöhung der Sinteraktivität wurde zudem auch die feinere Titanpulver-Charge (Ti-GfE03, < 45 μm) verwendet. Um den Bezug zu den vorher gezeigten Ergebnissen herzustellen, wurden zum Vergleich auch Probekörper mit der gröberen Platzhalter-Fraktion AHC03 (355 – 500 μm) unter Beibehaltung des Platzhaltergehalts von 70 Vol. % hergestellt [Sch07]. Mit zunehmender Sinter-temperatur kam es erwartungsgemäß zu einer Erhöhung der relativen Dichte (**Abbildung 4.9**). Dabei erreichen die Proben, bei denen kleine Platzhalterpartikel (Fraktion AHC02, 125 –

250 μm) verwendet wurden, eine höhere Dichte als Proben der größeren Platzhalterpartikelfraktion (Fraktion AHC03, 355 – 500 μm). Der Grund dafür ist die bessere Verpressbarkeit der Titan-Platzhalter-Mischung bei kleinen Partikelgrößen des Platzhalters. Eine höhere Gründichte führt beim anschließenden Sinterprozess auch zu einer besseren Versinterung der Titanpartikel. Der Unterschied der erreichten Dichten ist zwischen 1200° und 1300°C wesentlich größer als der Unterschied zwischen den bei 1300°C und 1400°C gesinterten Proben. Im Folgenden wurde auf eine Sinterung bei 1400°C verzichtet, da mit Erhöhung der Temperatur das Risiko der Wechselwirkung des Titan-Formkörpers mit der Sinterunterlage immer größer wird.

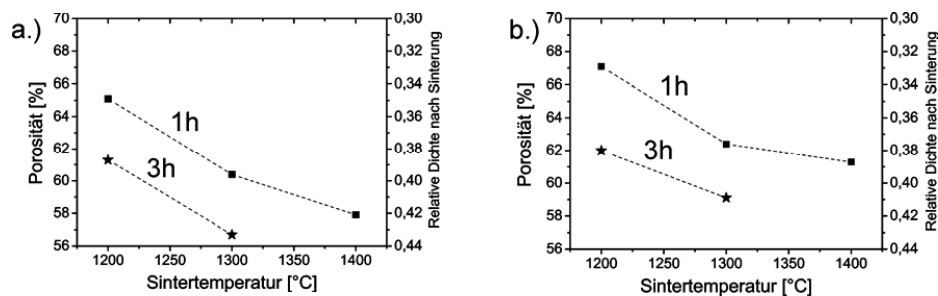


Abbildung 4.9: Verlauf der relativen Dichte von porösem Titan in Abhängigkeit von der Sintertemperatur, Sinterzeit und Porengröße bei konstantem Platzhalteranteil von 70 Vol. % a.) Platzhalterfraktion AHC02, 125 – 250 μm b.) Platzhalterfraktion AHC03, 355 – 500 μm (Titanpulver Ti-GfE03) [Sch07].

Auswahl der Sinterparameter

Tabelle 4.3 vergleicht die Ergebnisse der Sinterstudie von Schiefer [Sch07] mit den Ergebnissen von Laptev et al. [Lap04] bei vergleichbaren Herstellungsparametern. Die Tabelle verdeutlicht, dass neben der Partikelgrößenverteilung des Titanpulvers auch die gewählte Platzhalterfraktion einen signifikanten Einfluss auf die relative Dichte nach dem Sintern hat. Aus diesem Grund muss für eine reproduzierbare Herstellung von endkonturnahe gesinterten Formkörpern auch an die Fraktionierung des Platzhalters ein hoher Qualitätsstandard gelegt werden. Da für die endkonturnahe Sinterung von im Grünzustand bearbeiteten Titanpulver-Platzhalter-Presskörpern eine Reihe von Prozessparametern die Maßhaltigkeit nach dem Sintern signifikant beeinflussen können, ist vor der Serienfertigung von Bauteilen eine Sinterstudie mit den jeweils gewählten Herstellungsparametern (Ausgangspulver, Platzhalteranteil, Pressdruck, Pressform, Sintertemperatur) zu empfehlen, um für das jeweilige Bauteil den besten Kompromiss in Bezug auf die Maßhaltigkeit und die resultierende Mikroporosität zu finden. Letztere wiederum beeinflusst bei vorgegebenem Platzhaltergehalt die mechanischen Eigenschaften maßgeblich.

Tabelle 4.3: Vergleich des Sinterverhaltens von Titanpulver-Platzhalter-Presskörpern aus den beiden Titanpulvern Ti-GfE01 und Ti-GfE03 bei konstantem Platzhalteranteil von 70 Vol. % (Pressdruck jeweils 350 MPa, Platzhalterfraktionen AHC02 und AHC03).

Titan-Pulver	Ti-GfE01		Ti-GfE03	
Partikelgrößenverteilung [μm]	$d_{10} = 27,2$; $d_{50} = 52,5$; $d_{90} = 88,9$		$d_{10} = 18,8$; $d_{50} = 34,7$; $d_{90} = 58,5$	
Platzhalterfraktion [μm]	355 - 500		355 - 500	125 - 250
relative Sinterdichte @ 1200°C, 1h	0,31		0,33	0,35
relative Sinterdichte @ 1200°C, 3h	0,35		0,38	0,385
relative Sinterdichte @ 1300°C, 1h	0,37		0,375	0,39
relative Sinterdichte @ 1300°C, 3h	0,39		0,41	0,43

Gefüge von hochporösen Titanformkörpern

Entwicklung des Gefüges

Abbildung 4.10 zeigt die Oberflächentopographie von Titanpulver-Platzhalter-Presskörpern vor und nach der Platzhalterentfernung. Eine wesentliche Voraussetzung für die Herstellung hochporöser Titanformkörper ist die Homogenität der Titanpulver-Platzhalter-Verteilung im Presskörper. Diese wird durch die Zugabe des Petrolethers beim Mischungsvorgang unterstützt, da die Titanpulver auf der Platzhalteroberfläche anhaften, was einer Entmischung bei der Befüllung der Pressform entgegenwirkt. Die Bruchfläche des Presskörpers vor der Platzhalterentfernung in **Abbildung 4.10a** verdeutlicht die Größenrelation zwischen der groben Platzhalterfraktion 355 – 500 μm und den Titanpartikeln. Im Idealfall sind die Platzhalterpartikel auch nach dem Pressen gleichmäßig von den Titanpartikeln umgeben, so dass sich ein durchgehendes Netzwerk aus Titanpartikeln bildet. Ab einem Platzhaltergehalt von etwa 60 Vol. % reicht die Anzahl der Titanpartikel nicht mehr aus, um alle Platzhalterpartikel gleichmäßig mit Titanpulvern zu belegen. Die Folge sind direkte Platzhalter-Platzhalter-Kontakte im Presskörper, die die Grundlage für die bei Implantaten notwendige offene Porosität bilden [Imw07]. Beim Pressvorgang werden die Titanpartikel in die Oberfläche der spröden Platzhalterpartikel gedrückt, so dass vereinzelt Risse in den Platzhaltern auftraten (markiert mit Pfeilen). Diese sind jedoch für den weiteren Prozessverlauf unkritisch, da der Platzhalter bereits im nächsten Verfahrensschritt vollständig entfernt wird. Es wird vermutet, dass Risse im Platzhalter dessen rasche Zersetzung sogar fördern.

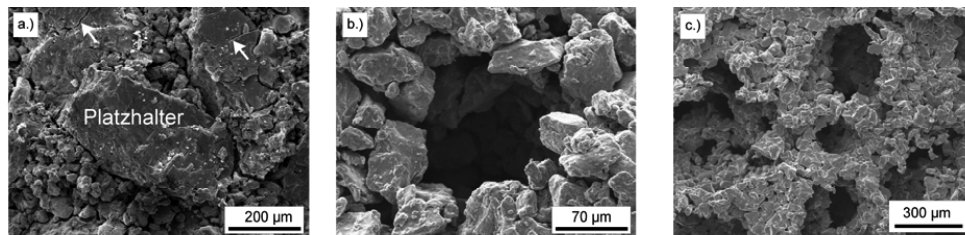


Abb. 4.10: Entwicklung des Gefüges bei der klassischen Platzhaltermethode (70 Vol. % Platzhalter, Fraktion AHC03, 355 – 500 μm , Titanpulver Ti-GfE01, Pressdruck 350 MPa) **a.)** Bruchfläche des Pulver-Platzhalter-Presskörpers **b.)** Bildung einer Pore nach Entfernung des Platzhalters **c.)** Stabilisierung der Ti-Stege nach dem Sintern (1300°C, 3 h, Vakuum) durch Ausbildung von Sinterhälsen zwischen den Titanpartikeln.

Nach dem Entfernen des Platzhalters durch eine Wärmebehandlung an Luft bei 150°C wird das beim Verpressen gebildete Netzwerk aus Titanpartikeln allein durch das Verhaken der duktilen Titanpartikel stabilisiert. **Abbildung 4.10b** verdeutlicht die Notwendigkeit, irregulär geformte Titanpartikel zu verwenden, um eine ausreichende Stabilität des Titan-Netzwerks durch eine mikroplastische Deformation der rauen Partikeloberflächen an den Kontaktstellen der Pulverpartikel sicherzustellen. Die Bauteile sollten sich aber bereits während der Platzhalterentfernung auf der späteren Sinterunterlage befinden, da sie in dem in **Abbildung 4.10b** gezeigten Zustand sehr fragil sind. Besonders bewährt hat sich die Einbettung der Bauteile in eine Schüttung aus ZrO_2 -Kugeln ($D = 2 \text{ mm}$). Werden größere Bauteildimensionen als bei den in der Arbeit realisierten Implantat-Prototypen angestrebt, kann der Einsatz zusätzlicher organischer Binder zur Stabilisierung des ungesinterten Titan-Netzwerks notwendig werden. Hierauf wurde jedoch in der vorliegenden Arbeit vollständig verzichtet, um die Verunreinigungsgehalte an Sauerstoff und Kohlenstoff in den gesinterten Bauteil gering zu halten. Im abschließenden Sinterprozess kommt es zur Ausbildung von stabilen Sinterbrücken zwischen

den Pulverteilchen, die die mechanischen Eigenschaften des Implantats maßgeblich bestimmen (**Abbildung 4.10c**). Besonders bei Verwendung der gröberen Titanpulver-Charge Ti-GfE01 ist selbst bei der relativ hohen Sinter Temperatur von 1300°C noch die Struktur des gepressten Titannetzwerks zu erkennen. Die hohe Rauigkeit der Sinterstege wird jedoch als günstig für die Besiedelung mit Knochenzellen diskutiert und unterstützt so das rasche Einwachsen des Knochens in die durch den Platzhalter erzeugten Makroporen.

Makro- und Mikroporosität

Abbildung 4.11 zeigt den Querschnitt eines über die Platzhaltermethode hergestellten, hochporösen Titan-Formkörpers. Neben den durch den Platzhalter erzeugten Makroporen ist das Gefüge der Titan-Stege gut zu erkennen. Auffällig sind die durch die unvollständige Versinterung der Titanpartikel verursachte Mikroporosität sowie die Oberflächenrauigkeit der Sinterstege. Während die Mikroporosität die biologischen Eigenschaften kaum beeinflusst, wird die Oberflächenrauigkeit wie bereits erwähnt für die Besiedelung mit Knochenzellen als günstig diskutiert. Bei der gewählten Partikelgröße der Titanpulver und den vorliegenden Sinterbedingungen bestehen die Titanstege an den dünnsten Stellen aus aneinandergereihten, einzelnen Körnern. An diesen Stellen ist mit einem Versagen der Stege bereits bei geringen Verformungsgraden zu rechnen. Dieser Effekt wird durch die Kerbwirkung der rauen Oberflächen zusätzlich gefördert. Zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften bietet sich in erster Linie eine Verringerung der Mikroporosität an. Es ist jedoch zu beachten, dass die hierfür benötigten, feineren Ausgangspulver in der Regel höhere Gehalte an Sauerstoff und Kohlenstoff aufweisen, so dass der beste Kompromiss aus Verpressbarkeit, Sinteraktivität und resultierenden Verunreinigungsgehalten gefunden werden muss.

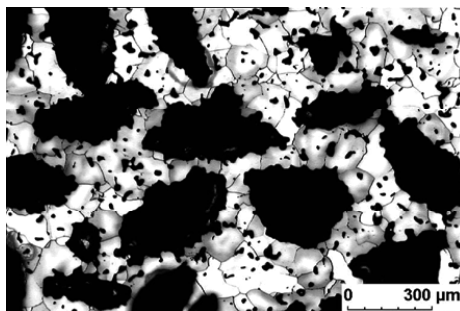


Abb. 4.11: Gefüge von porösem Titan (Pulver Ti-GfE01, 70 Vol. % Platzhalter, Sinterparameter 1300°C, 3 h, Vakuum). Gut zu erkennen sind die durch den Platzhalter erzeugten Makroporen sowie die aus dem unvollständigen Sinterprozess resultierende Mikroporosität von ca. 14 % [Gol04].

Uniaxiales Pressen: anisotrope Ausrichtung der Poren

Bereits bei der Ermittlung der Sinterschwindung wurde beobachtet, dass uniaxial gepresste Titanpulver-Platzhalter-Presskörper anisotrope Sinter Eigenschaften aufweisen. Eine Erklärung liefert der Blick auf das Gefüge. Bei der uniaxialen Verdichtung kommt es zu einer Vorzugsorientierung der irregulär geformten Platzhalterpartikel in Bezug zur Pressrichtung (**Abbildung 4.12**). Die Platzhalterpartikel werden beim Pressen entlang ihrer Längsachse horizontal ausgerichtet und sind aufgrund ihrer geringen Festigkeit und leichten Verformbarkeit in Pressrichtung gestaucht. Dieser Effekt ist bei gröberen Platzhalterfraktionen stärker ausgeprägt. Diese Anisotropie wurde bei der Herstellung der Implantat-Prototypen in Kauf genommen, da die uniaxial in starren Formen gepressten Halbzeuge eine definiertere Außenkon-

tur als isostatisch gepresste Formkörper aufweisen. Hierdurch wird die Einspannung der Halbzeuge bei der nachfolgenden Grünbearbeitung durch Drehen oder Fräsen erleichtert.

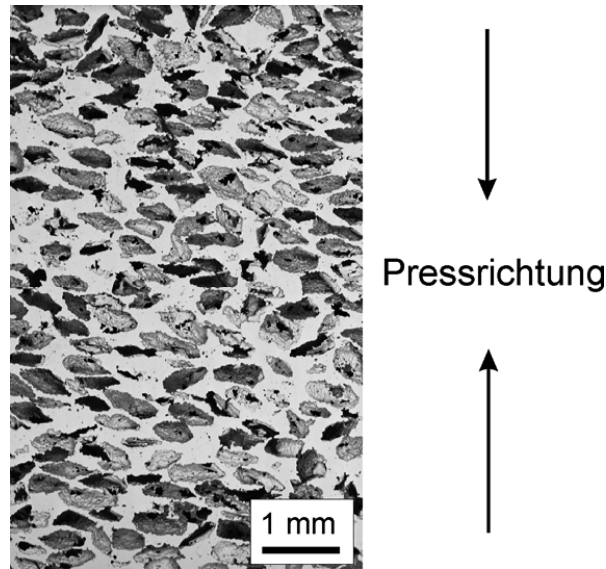


Abbildung 4.12: Ausbildung eines anisotropen Gefüges als Folge der uniaxialen Verdichtung des Halbzeugs (Ti-GfE03, 70 Vol. % Platzhalter, Fraktion AHC03, 355 – 500 μm , 1300°C, 3 h) [Buc06].

O-, C-, N-Verunreinigungsgehalte

Eine Vorgabe für die Entwicklung hochporöser Titanimplantate war die Einhaltung der Norm Titan grade 4 (ISO 5832-2) in Bezug auf die zulässigen Verunreinigungen an Sauerstoff, Kohlenstoff und Stickstoff. **Tabelle 4.4** fasst exemplarisch die Verunreinigungsgehalte zusammen, die bei den einzelnen Verfahrensschritten der Platzhaltermethode ermittelt wurden. Hierbei erfolgt ein Vergleich der Arbeiten von Laptev [Lap04] und Schiefer [Sch07], die sich in der Partikelfraktion der Ausgangspulver sowie den Sinterbedingungen unterschieden.

Wie bereits dargestellt ist für die Durchführung der Platzhaltermethode ein irregulär geformtes Ausgangspulver eine Grundvoraussetzung, um eine ausreichende Stabilität der Bauteile nach der Platzhalterentfernung zu gewährleisten. Bei Titanpulvern wird diese Partikelform erreicht, wenn die Pulver über das sog. HDH-Verfahren (Hydrieren-Aufmahlen-Dehydrieren) hergestellt wird. Die in der Arbeit verwendeten HDH-Pulver wiesen bereits im Anlieferungszustand Verunreinigungsgehalte auf, die nahe der in der Norm ISO 5832-2 zulässigen Werte lagen. Die vergleichsweise hohen Verunreinigungsgehalte des HDH-Pulvers werden bei der Pulverherstellung bewusst in Kauf genommen, da sie das Risiko der Selbstentzündung des Pulvers bei der Handhabung minimieren. Erwartungsgemäß wies das feinere Titanpulver Ti-GfE03 aufgrund der größeren spezifischen Oberfläche höhere Verunreinigungsgehalte als das Pulver Ti-GfE01 auf. Nach der Platzhalterentfernung wurde in beiden Fällen nur eine geringfügige Änderung der O, C, N-Gehalte ermittelt, was auf eine nahezu rückstandsfreie Entfernung des Platzhalters hindeutet. Beim anschließenden Sinterprozess war es in beiden Fällen nicht möglich, die Norm ISO 5832-2 in Bezug auf den zulässigen O-Gehalt zu erfüllen. Die C- und N-Gehalte lagen im Rahmen der Norm. Der wesentliche Anstieg des O-Gehalts fand

beim Sinterprozess statt. In den für die Untersuchung zugrundeliegenden Sinterläufen war offensichtlich der Sauerstoffpartialdruck in der Ofenatmosphäre beim Sintern in Argon geringer als beim Sintern im Vakuum. Da jedoch der verwendete Schutzgasofen des Instituts auch zur Sinterung anderer Werkstoffe verwendet wird, sind Schwankungen in der Qualität der Ofenatmosphäre bei aufeinanderfolgenden Sinterläufen nicht zuverlässig auszuschließen. Für eine industrielle Fertigung wird angeraten, einen Ofen nur für die Sinterung von Titan bereitzustellen oder zumindest den vorhandenen Ofen vor der eigentlichen Sinterung mit Gettermaterial auszuheizen. Für die großtechnische Umsetzung ist es ebenfalls wichtig, vom Hersteller qualifizierte Ausgangspulver zu verwenden, die neben einer reproduzierbaren Partikelgrößenverteilung auch gleichbleibend niedrige Verunreinigungsgehalte aufweisen.

Tabelle 4.4: Verunreinigung mit Sauerstoff (O), Kohlenstoff (C) und Stickstoff (N) in Titan (Pulver oder gesinterte poröse Struktur) bei der klassischen Platzhaltermethode mit 70 Vol. % Platzhalter (Fraktion AHC03) nach den verschiedenen Prozessschritten bei Verwendung der Pulver Ti-GfE01 [Lap04] und Ti-GfE03 [Sch07].

	O [Gew. %]	C [Gew. %]	N [Gew. %]
Titanpulver (Ti-GfE01 [Lap04])	0,355	0,016	0,030
Grünkörper nach Platzhalterentfernung	0,393	0,039	0,037
Poröser Sinterkörper (1200°C, 3h, Vakuum)	0,465	0,059	0,047
Titanpulver (Ti-GfE03 [Sch07])	0,383	0,018	0,050
Grünkörper nach Platzhalterentfernung	0,385	0,021	0,046
Poröser Sinterkörper (1300°C, 3h, Argon)	0,413	0,018	0,044
Titan (Grade 4, ISO 5832-2)	< 0,400	< 0,100	< 0,050

Wie in **Kapitel 2** dargestellt, besitzt Titan eine sehr hohe Löslichkeit für Sauerstoff, Kohlenstoff und Stickstoff, die in elementarer Form auf interstitiellen Gitterplätzen eingelagert werden. Die bei der pulvermetallurgischen Herstellung üblichen Verunreinigungsgehalte liegen weit unter den Löslichkeitsgrenzen. Aus diesem Grund kommt es bei der pulvermetallurgischen Herstellung von Titan-Formkörpern nicht zur Ausscheidung von Oxiden, Karbiden oder Nitriden. Trotzdem behindert das Vorhandensein der Fremdatome auf Zwischengitterplätzen die Versetzungsbewegung bei plastischer Verformung, wodurch es bei den vorliegenden Verunreinigungsgehalten zu einer Verfestigung des Titan-Werkstoffs bei gleichzeitiger Reduzierung der Bruchdehnung kommt. Ein Vergleich der mechanischen Eigenschaften von Titan grade 1 und Titan grade 4 in der ISO-Norm 5832-2 zeigt eine Verdopplung der Festigkeit. Bei den hochporösen Titanwerkstoffen wird der Einfluss der Fremdatome auf das Verformungsverhalten zusätzlich durch die in den Sinterstegen vorliegende Mikroporosität sowie die Oberflächenrauigkeit der Sinterstege überlagert.

Herstellung von Implantat-Prototypen durch Grünbearbeitung

Im Folgenden wird an konkreten Anwendungsbeispielen gezeigt, wie die Platzhaltermethode verfahrenstechnisch an unterschiedliche Implantatgeometrien angepasst werden kann. Die klassische Platzhaltermethode in Verbindung mit einer Grünbearbeitung wird am Beispiel einer Pfanne für die Hüftendoprothetik vorgestellt. Eine Randbedingung für die Realisierung eines Wirbelsäulenimplantats, das im Falle eines Komplettersatzes der Bandscheibe zum Einsatz kommt, war eine gezielte stufenweise Gradierung der Porosität. Hierzu wurden am Institut erste einfache Prototypen hergestellt und das Know-How an die Firma Synthes, Schweiz lizenziert. Synthes vertreibt seit 2007 ein nach der klassischen Platzhaltermethode über die Grünbearbeitung hergestelltes Wirbelsäulenimplantat. Auch für die Verankerung von Zahn-

implantaten im Kieferknochen ist eine poröse Beschichtung ein attraktiver Lösungsansatz. In diesem Fall erfüllt ein rein sintertechnisch hergestelltes Implantat die Festigkeitsanforderungen nicht. Aus diesem Grund wurde eine poröse Beschichtung auf einen massiven, kaltverfestigten Titankern durch eine mechanische Steckverbindung realisiert. Die Vor- und Nachteile dieser Verfahrensrouten werden an einem Zahnimplantat-Prototyp erläutert, der in einem gemeinsamen Projekt mit der Fa. Thommen Medical, Schweiz entwickelt wurde.

Prototyp Pfanne für Hüftimplantat

Die **Abbildung 4.13** zeigt den Prototypen einer Pfanne für die Hüftendoprothetik, der das Potential der klassischen Platzhaltermethode verdeutlicht [Bra03a, Lap04, Bra04a]. Die durchgehend poröse Titanstruktur dient der verbesserten Verankerung der Pfanne im Beckenknochen, wenn der Knochen in die offene Porosität einwächst. Um die poröse Pfanne als Lager für die Kugel des Hüftimplantats verwenden zu können, muss auf der Innenseite ein Inlay aus Polyethylen eingesetzt werden, das als die eigentliche Lagerschale für den Kopf des Hüftgelenks dient (vgl. **Abbildung 3.5**). Auf ein Inlay wurde in der vorliegenden Arbeit verzichtet.



Abb. 4.13: Prototyp einer Pfanne für die Hüftendoprothetik. Für die reale Anwendung würde die Innenseite der Pfanne mit einem langkettigen Polymer (HDPE) beschichtet, das als Gleitpartner für die Kugel des Hüftgelenks dient (Ti-GfE02, 70 Vol. % Platzhalter, Fraktion AHC03, 355 – 500 µm, 1200°C, 2 h) [Bra03a, Lap04].

Die Kontur des Bauteils wurde vollständig auf einer Drehmaschine mit konventionellen Werkzeugen gefertigt. Aufgrund der geringen Festigkeit der im Grünzustand bearbeiteten Bauteile wurde auf eine exakte Vermessung im ungesinterten Zustand verzichtet. Nach dem Sintern wurde die Maßhaltigkeit der Bauteile durch eine dreidimensionale Vermessung ermittelt. Eine detaillierte Auflistung der Messwerte aller fünf hergestellten Prototypen findet sich in **Tabelle 4.5**. In der Tabelle sind die Soll- und Istwerte und Streubänder angegeben. Unter den gegebenen Bedingungen lagen die Abweichungen vom angestrebten Außendurchmesser (50,0 mm) innerhalb eines Streubands von 0,6 mm, für den Innenradius (41,15 mm) ergab sich ein Streuband von 0,2 mm. Dies bedeutet, dass bei der Herstellung von Bauteilen mit den vorliegenden Parametern mit Abweichungen der Maßhaltigkeit in der Größenordnung von 0,2 bis 0,6 mm gerechnet werden muss. Wahrscheinliche Ursachen für die Abweichungen sind Dichtegradienten und Vorzugsorientierungen in den uniaxial gepressten Halbzeugen sowie Maßtoleranzen bei der mechanischen Bearbeitung. Eine Erhöhung der Maßhaltigkeit wird erwartet, wenn die Halbzeuge isostatisch gepresst werden bzw. wenn die endkonturnahe Fertigung auf einer CNC gesteuerten Fräsmaschine erfolgt.

Tabelle 4.5: Ergebnisse der Untersuchung zur Maßhaltigkeit bei der Herstellung von Prototypen der Pfannenkalotte (t_d = Streuband, Verfahrensparameter Ti-GfE02, 70 Vol. % Platzhalter, Fraktion AHC03, Pressdruck 400 MPa, 1200°C, 2 h, Vakuum).

Probe	D_{solb} , mm	D_{ist} , mm	t_d , mm	d_{solb} , mm	d_{ist} , mm	t_d , mm
Pfanne 01	50±0,05	50,927	0,353	41,15±0,05	41,192	0,115
Pfanne 02	50±0,05	49,784	0,419	41,15±0,05	41,335	0,244
Pfanne 03	50±0,05	50,572	0,554	41,15±0,05	41,178	0,189
Pfanne 04	50±0,05	49,536	0,587	41,15±0,05	41,191	0,181
Pfanne 05	50±0,05	49,886	0,547	41,15±0,05	41,208	0,189

Prinzipiell ist zur Erhöhung der Maßhaltigkeit auch eine mechanische Nachbearbeitung im gesinterten Zustand möglich. Diese ist jedoch mit dem Risiko verbunden, die Poren durch eine plastische Verformung der Sinterstege bei der mechanischen Bearbeitung teilweise oder vollständig zu verschließen. Zusätzlich besteht die Gefahr, dass die poröse Struktur durch Schleifpartikel oder Schmierstoffe verunreinigt wird. Zur objektiven Beurteilung der Risiken wurde eine Studie zur mechanischen Bearbeitung von hochporösen Titan-Formkörpern im endgesinterten Zustand durchgeführt. Die Ergebnisse werden weiter unten diskutiert.

Prototyp Wirbelsäulenimplantat (Cage)

In Absprache mit der Fa. Synthes wurde die grundsätzliche Machbarkeit der endkonturnahen Fertigung eines Wirbelsäulenimplantats (sog. Cage) mit einer Gradierung der Porosität gezeigt. Das Wirbelsäulenimplantat dient als Abstandshalter zwischen zwei benachbarten Wirbelkörpern, wenn die Bandscheibe aufgrund degenerativer Prozesse komplett entfernt werden muss. Durch die Porosität besteht die Möglichkeit, dass der Knochen der Wirbelkörper in die offenporöse Oberfläche einwächst und so die benachbarten Wirbelkörper durch das Implantat zuverlässig stabilisiert werden. Zur Demonstration der Machbarkeit wurden zuerst zwei Probenkörper mit einer vollständig durchgehenden Porosität gemäß der technischen Zeichnung (**Abbildung 3.6**) gefertigt. Bei der Bearbeitung durch Fräsen im Grünzustand wurde auf ein Aufmaß verzichtet, da in erster Linie die technische Machbarkeit im Vordergrund stand. Der Prototyp Cage01 wurde bei 1300°C, 3 h im Vakuum (10^{-3} Pa) gesintert. Die durchschnittliche Schrumpfung lag bei 15,3 %. Aufgrund der hohen Sinterunterlage aus ZrO_2 . Die Folge war eine Behinderung der Sinterschwindung im Bereich der Auflagefläche, die zu einem Verzug des Cages führte. Es wurde deswegen entschieden, die nächsten Proben bei niedrigerer Temperatur und in einer ZrO_2 -Kugelschüttung zu sintern. Die Probe Cage02 war auf das gleiche Maß wie die Probe Cage01 gefräst. Die Sinterung wurde bei 1200°C, 2 Stunden im Vakuum (10^{-3} Pa) in einer Kugelschüttung ausgeführt. Die Schwindung der Bauteile war wesentlich homogener als für der Probe Cage01. Die durchschnittliche Schrumpfung lag bei ca. 8,2 %.

Als nächster Schritt wurde ein dreischichtiger Prototyp hergestellt (Cage03). Dabei wurden die beiden äußeren Schichten aus einer Titan-Platzhalter-Mischung (70 Vol. % Platzhalter) gefertigt. Für Fertigung der inneren Schicht, die keine Makroporen aufweisen sollte, wurde nur das reine Titan-Pulver ohne Platzhalter verwendet. Das Pressen erfolgte kraftgesteuert in drei Stufen. Im Halbzeug war die Innenschicht aus reinem Titan-Pulver leicht konkav zur Pressrichtung gekrümmt. Als Ursache hierfür wurde die Wandreibung beim Pressen angenommen. Trotzdem konnte der Prototyp Cage03 mit den bekannten Abmessungen aus dem Halbzeug gefräst werden. Das Bauteil wurde bei 1200°C, 2 h in der ZrO_2 -Kugelschüttung gesintert. Die durchschnittliche Schrumpfung war ca. 7 %. **Abbildung 4.14** zeigt die beiden Prototypen Cage02 und Cage03.

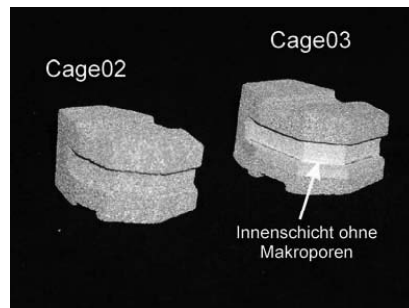


Abb. 4.14: Vereinfachter Prototyp eines Wirbelsäulenimplantats (Cage) mit einer durchgehenden Porosität (Cage02) sowie mit einer stufenweisen Gradierung der Porosität (Cage03). Beide Probenkörper wurden durch eine endkonturnahe Formgebung im ungesinterten Zustand auf einer konventionellen Drehbank gefertigt (Ti-GfE02, 70 Vol. % Platzhalter, Fraktion AHC03, 355 – 500 µm, 1200°C, 2 h).

Aufbauend auf den Ergebnissen dieser Arbeit wurde das Verfahren der Bearbeitung von Titanpulver-Platzhalter-Presskörpern im Grünzustand (klassische Platzhaltermethode) an die Firma Synthes lizenziert und dort auf eine Fertigung unter industriellen Randbedingungen übertragen. Das Ergebnis war 2007 die Markteinführung eines mit dieser Methode hergestellten Wirbelsäulenimplantats, das seitdem im klinischen Einsatz ist (**Abbildung 4.15**). Das Implantat ist in 7 Größen erhältlich und kann so an die individuelle Physiognomie des Patienten angepasst werden. Das Implantat weist die bereits in dem Prototyp Cage03 realisierte stufenweise Gradierung der Porosität auf. Der in **Abbildung 4.15** deutlich sichtbare Bereich mit reduzierter Porosität enthält ein Gewinde, über das das Implantat bei der Operation mittels eines speziellen Werkzeugs sicher positioniert werden kann. Das Implantat besitzt einen rechteckigen Querschnitt und ist an zwei gegenüberliegenden Kanten abgerundet.

Hintergrund dieser geometrischen Ausführung ist eine spezielle Operationstechnik. Der Zugang zur Wirbelsäule erfolgt über den Rücken des Patienten. Nach dem kompletten Entfernen der Bandscheibe wird diese durch zwei der gezeigten Implantate ersetzt. Das Implantat wird so zwischen die Wirbelkörper eingeführt, das zuerst die Längsseite des Rechteckquerschnitts parallel zu den Wirbelkörpern ausgerichtet ist (**Abbildung 4.16**). Im Anschluss wird das Implantat über das Werkzeug um 100° gedreht, so dass es sich zwischen den Wirbelkörpern verkeilt. Die abgerundeten Kanten erleichtern die Drehung des Implantats bei der Operation. Um die bei der Torsion auftretenden Kräfte ohne Schädigung ertragen zu können, wurde der Bereich mit verringerter Porosität eingeführt, der auch das Gewinde für die Verbindung zum Werkzeug enthält. Nach der Positionierung erfährt das Implantat durch die Sehnen der Wirbelsäule eine permanente Druckbelastung, die das Implantat an der dafür vorgesehenen Position hält und den Anreiz für das Einwachsen des Knochens in die offenporöse Oberfläche des Implantats gibt. Zusätzlich zum porösen Implantat werden die angrenzenden Wirbelkörper durch eine Schraubenkonstruktion gegeneinander fixiert, so dass ein Teil der Belastung im Bewegungsablauf von dieser Konstruktion übernommen wird.



Abbildung 4.15: Wirbelsäulenimplantat (PLIF-Cage) hergestellt durch die Fa. Synthes nach der Platzhaltermethode. Das Implantat dient zur Fixierung benachbarter Wirbelkörper nach vollständiger Entfernung der Bandscheibe [Imw07].

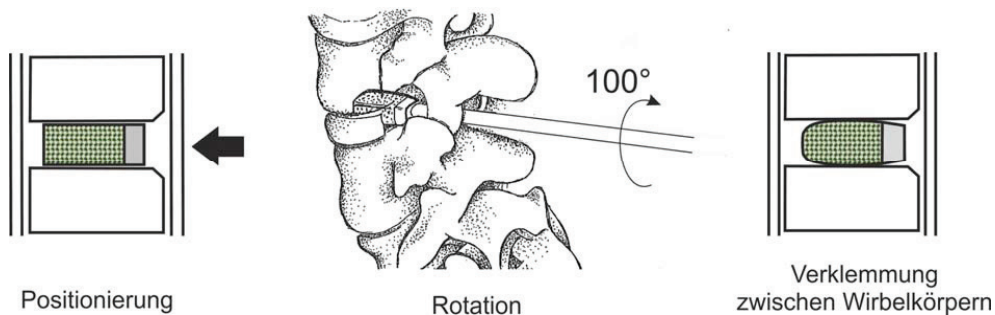


Abbildung 4.16: Positionierung des Wirbelsäulenimplantats bei der Operation. Durch die Drehung um 100° erfährt das Implantat aufgrund seines Rechteckquerschnitts eine permanente Druckbelastung, die das Implantat an seiner Position hält und das Knochenwachstum stimuliert [Syn07a].

Prototyp Zahnimplantat

In Vorversuchen zeigte sich, dass eine komplette sintertechnische Lösung mit einer durchgehenden Porosität sowie das direkte Aufsintern einer porösen Schicht auf einen dichten Titankern nicht Ziel führend waren. Zum einen wurde in beiden Fällen die in der Norm ISO 14801 geforderte Ermüdungsfestigkeit nicht erreicht. Zum anderen wurde beim Aufsintern der porösen Beschichtung auf den Kern ein starker Verzug des dichten Titankerns in Folge des Grobkornwachstums bei der Sintertemperatur von 1300°C beobachtet. Aus diesem Grund wurden zwei weitere Lösungsansätze verfolgt, bei denen eine mit einer porösen Beschichtung versehene Hülse mit einem dichten Titankern durch eine Steckverbindung verbunden wurde.

Beim Lösungsansatz 1 (**Abbildung 4.17**) wurde der massive Titankern, der bereits ein M1,6 Innengewinde enthielt, in die Hülse eingepresst und von der gegenüberliegenden Seite mit einer Schraube fixiert. Der Kopf der Schraube wurde im Anschluss auf der Drehbank konusförmig bearbeitet und die Oberflächenrauigkeit durch Sandstrahlen erhöht. Beim Lösungsansatz 2 (**Abbildung 4.17b**) wurde eine umlaufende poröse Beschichtung auf der Hülse erzeugt. In der Bohrung der Hülse wurde der massive Titankern durch eine Pressverbindung fixiert. **Abbildung 4.18a** zeigt den Übergang Hülse mit poröser Beschichtung zum dichten Titankern. Die leichte Verdichtung der porösen Beschichtung an der Grenzfläche zum Titankern resultiert aus der mechanischen Bearbeitung der Hülse nach dem Sintern. Beim Lösungsansatz 2 wurde optional eine stabile Verbindung zwischen dem Kopf des Titankerns und der

porösen Beschichtung durch Elektronenstrahl-Schweißen im Vakuum erzeugt. **Abbildung 4.18b** zeigt diese Elektronenstrahlschweißung im Querschnitt, die eine Tiefe von ca. 300 μm erreicht.

Im Falle der Zahnimplantate wurde lediglich die auf dem Titanstab kaltisostatisch aufgepresste Pulver/Platzhalter-Mischung im Grünzustand bearbeitet. Da die Mischung auf einen geometrisch definierten Stab aufgepresst wurde und die poröse Beschichtung eine einfache Form aufwies, konnte die endkonturnahe Sinterung mit hoher Präzision durchgeführt werden. Zur Erhöhung der Maßhaltigkeit wurde in Vorversuchen die zu erwartende Sinterschwindung ermittelt. Der restliche Teil der Formgebung war eine konventionelle mechanische Bearbeitung dichter Titanhalbzeuge, so dass die für diese Art der Bearbeitung üblichen Maßtoleranzen zugrunde gelegt werden konnten.

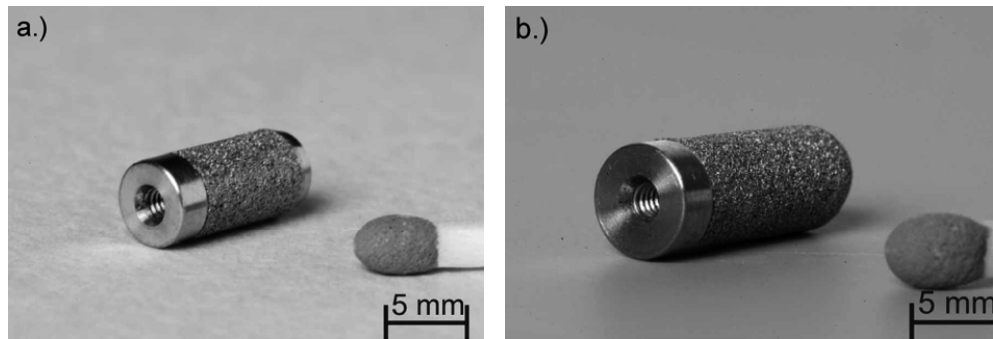


Abb. 4.17: Nach der Platzhaltermethode hergestellte Titan-Zahnimplantate mit poröser Beschichtung, massivem Kern und M1,6 Innengewinde **a.)** Lösungsansatz 1: Fixierung durch Schraube **b.)** Lösungsansatz 2: Fixierung durch eine Pressverbindung (Hülse: Ti.GfE03, 70 Vol. % Platzhalter, Fraktion AHC02, 125 – 250 μm , Pressdruck 350 MPa, 1200°C, 3 h) [Sch07, Sch09].

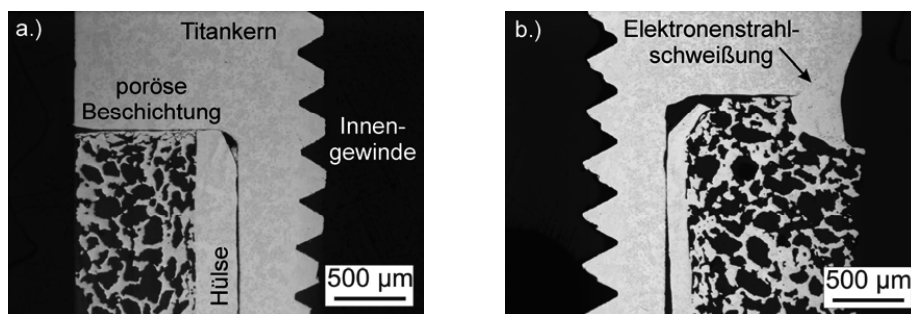


Abb. 4.18: Zahnimplantat mit poröser Schicht, hergestellt nach Lösungsansatz 2 **a.)** Fixierung der Hülse mit poröser Beschichtung und Kern durch eine Pressverbindung **b.)** zusätzliche Fixierung der porösen Beschichtung durch Elektronenstrahlschweißen (Hülse: Ti.GfE03, 70 Vol. % Platzhalter, Fraktion AHC02, 125 – 250 μm , Pressdruck 350 MPa, 1200°C, 3 h) [Sch07, Sch09].

Mechanische Nachbearbeitung im gesinterten Zustand

Eine Möglichkeit, die Maßhaltigkeit von hochporösen Titan-Bauteilen zu erhöhen, ist die mechanische Bearbeitung im endgesinterten Zustand. Am Institut für spanende Fertigung ISF in

Dortmund wurde eine Parameterstudie durchgeführt, um bevorzugte Parametersätze für die Bearbeitung durch Fräsen bzw. Schleifen sowie den Einfluss der Bearbeitung auf die Oberflächenqualität zu ermitteln. Eine weitere Möglichkeit der Formgebung, die für poröse Metallformkörper häufig eingesetzt wird, ist die Funkenerosion. Es wurde untersucht, welchen Einfluss die Funkenerosion auf die Oberflächenqualität der Titanproben hat und ob mögliche Rückstände durch eine Behandlung im Säurebad entfernt werden können.

Fräsen

In einer Parameterstudie wurde die Abhängigkeit der Schnittkräfte F_x und F_y von der Schnittgeschwindigkeit v_c , der Schnitttiefe a_p sowie dem Zahnvorschub f_z ermittelt. Alle Versuche wurden ohne zusätzliche Schmierstoffe trocken durchgeführt. Die Studie zeigte ähnliche Zusammenhänge, wie sie bereits von dichten Werkstoffen bekannt sind, jedoch lagen die Prozesskräfte aufgrund der geringeren inneren Festigkeit des hochporösen Titans niedriger. **Abbildung 4.19** fasst die wesentlichen Ergebnisse zusammen. Die **Abbildungen 4.19a** zeigt die Abnahme der Zerspankräfte F_x und F_y mit zunehmender Schnittgeschwindigkeit. Die Abnahme war besonders bei niedrigen Schnittkräften deutlich ausgeprägt. Ein gegenläufiger Effekt ergab sich, bei einer Erhöhung der Schnitttiefe bei vorgegebener Schnittgeschwindigkeit (**Abbildung 4.19b**). Unabhängig von den Schnittparametern wurde bei allen Fräsversuchen bereits nach einem Überlauf über die poröse Titanprobe (Wegstrecke $l_F = 44$ mm) ein starker Verschleiß an der Schneidecke der Wolframkarbid-Schneidplatte beobachtet, der insbesondere durch Ausbrüche an der Schneidecke gekennzeichnet war (**Abbildung 4.19d**). Ein Vermessen der Verschleißmarkenbreite durch metallographische Methoden zeigte einen besonders hohen Werkzeugverschleiß bei mittleren Schnittgeschwindigkeiten und geringen Zahnvorschüben (**Abbildung 4.19c**). Unter diesen Bedingungen war das Wolframkarbid-Scheidwerkzeug bereits nach einem Überlauf vollständig verschlissen. Eine geringere Schädigung wurde an den Freiflächen beobachtet, hier kam es eher zu einem Materialübertrag des Titans auf die Freifläche. Eine Charakterisierung der Oberfläche nach der Fräsbearbeitung zeigte zwei Phänomene. Zum einen war es nicht möglich, durch Fräsen eine vollständig plane Oberfläche zu erzeugen. Stattdessen wurde die Ausbildung eines mehr oder weniger ausgeprägten Wellenprofils beobachtet, das zudem durch Ausbrüche und Krater in der porösen Titanoberfläche gekennzeichnet war. Durch diesen Effekt wird auch bei der Bearbeitung im endgesinterten Zustand nur eine bedingte Maßhaltigkeit erreicht. Je nach Wahl der Schnittparameter war es möglich, die offene Porosität fast vollständig zu erhalten (**Abbildung 4.19e**) oder durch Auftreten von plastischen Deformationsprozessen an der Oberfläche teilweise bis vollständig zu verschließen (**Abbildung 4.19f**). Eine starke plastische Deformation der Titanoberfläche ist in der Regel mit einem hohen Werkzeugverschleiß gekoppelt. Wird die Schneidkante durch Ausbrüche abgerundet, verstärkt dies wiederum den Effekt der plastischen Deformation der Titanstege. Die Ursache hierfür ist der mit fortschreitender Abrundung zunehmend unsauber werdende Trennprozess, der in Quetschvorgängen an der Schneidkante resultiert.

Im Folgenden wird kurz zusammengefasst, wie die Schnittparameter im Rahmen der durchgeführten Verfahrensoptimierung bevorzugt sind, um einer Verschmierung der Oberfläche durch plastische Deformation der Titanstege entgegenzuwirken:

- geringe Schnittgeschwindigkeiten $v_c \leq 100$ m/min
- hohe Zahnvorschübe $f_z \geq 0,3$ mm
- Fräsen im Gleichlauf-Modus

Die Versuche zeigten, dass es prinzipiell möglich ist, die endgesinterte, hochporöse Titanoberfläche durch Fräsen so zu bearbeiten, dass die offene Porosität erhalten bleibt. Aufgrund der Welligkeit der Oberfläche nach der Fräsbearbeitung wurde allerdings nur eine bedingte

Maßhaltigkeit und Oberflächenqualität erreicht. Aufgrund des durch die Poren unterbrochenen Schnitts und die hohe Duktilität der Sinterstege wird ein starker Werkzeugverschleiß beobachtet, der einen häufigen Ersatz der Wolframkarbid-Schneidplatten erfordert und deshalb relativ aufwändig ist. Aus diesem Grund sollte im Idealfall die endkonturnahe Formgebung vollständig im ungesinterten Zustand erfolgen.

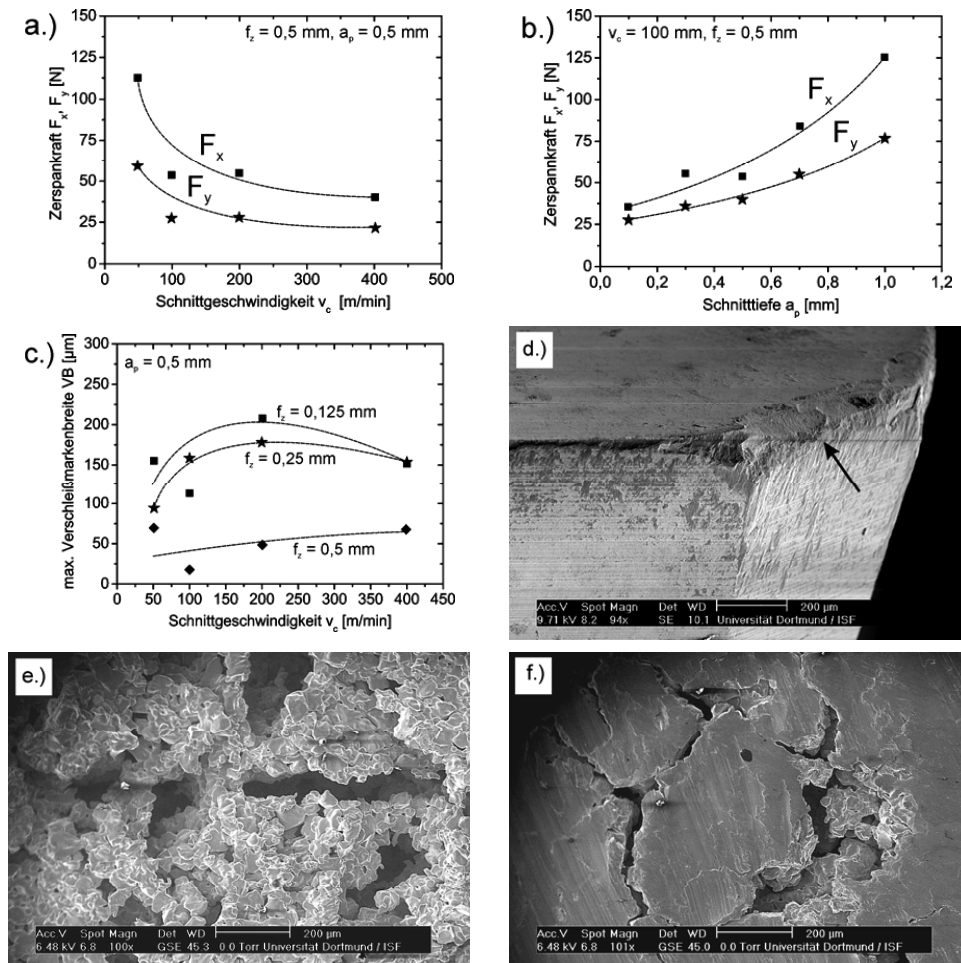


Abbildung 4.19: Bearbeitung von hochporösen Titanformkörpern (Ti-GfE01, 70 Vol. % Platzhalter AHC03, 1200°C, 2 h) durch Fräsen im gesinterten Zustand [Bra03] **a.)** Zerspankraft in x- und y-Richtung in Abhängigkeit von der Schnittgeschwindigkeit **b.)** Zerspankraft in x- und y-Richtung in Abhängigkeit von der Schnitttiefe **c.)** maximale Verschleißmarkenbreite in Abhängigkeit von der Schnittgeschwindigkeit v_c und des Zahnvorschubs f_z **d.)** Verschleiß der Schneidkante nach einem Überlauf (Parameter: $v_c = 100 \text{ m/min}, f_z = 0,125 \text{ mm}, a_p = 0,5 \text{ mm}$, Gegenlauf) **e.)** Erhalt der offenen Porosität bei niedriger Schnittgeschwindigkeit und großem Zahnvorschub (Parameter: $v_c = 100 \text{ m/min}, f_z = 0,5 \text{ mm}, a_p = 0,5 \text{ mm}$, Gleichlauf) **f.)** Verschmieren der Oberfläche bei erhöhter Schnittgeschwindigkeit und geringem Zahnvorschub (Parameter: $v_c = 100 \text{ m/min}, f_z = 0,125 \text{ mm}, a_p = 0,5 \text{ mm}$, Gleichlauf).

Schleifen

Auf eine detaillierte Beschreibung der Ergebnisse zur mechanischen Bearbeitung des hochporösen Titans durch Schleifen wird an dieser Stelle verzichtet und auf die relevante Literaturstelle [Bra03] verwiesen. Kurz zusammengefasst ist das Schleifen für die Bearbeitung von hochporösen Implantatwerkstoffen kritischer als das Fräsen einzustufen, da der Prozess ein Schmiermittel wie Öl erfordert, um eine Überhitzung der Probe zu vermeiden. Das Schmiermittel dringt in die Poren ein und ist selbst nach einer aufwändigen Reinigungsprozedur nur bedingt zu entfernen. Die Folge ist eine Einschränkung der Biokompatibilität. Für die Schleifversuche wurden Schleifräder aus Al_2O_3 bzw. SiC-Partikeln eingesetzt. In einer raster-elektronischen Untersuchung der Titanoberfläche nach dem Schleifprozess wurden in beiden Fällen Partikel des Schleifmaterials nachgewiesen, die in die Oberfläche eingedrückt waren und so ebenfalls die Biokompatibilität beeinträchtigen können. Im direkten Vergleich der beiden untersuchten Schleifwerkstoffe erwies sich SiC als der bevorzugte Werkstoff. Bei ansonsten gleichen Parametern zeigte das SiC-Schleifrad niedrigere Schnittkräfte sowie einen geringeren Verschleiß. Aufgrund des geringeren thermischen Eintrags war die Tendenz der Verschmierung der Oberfläche durch plastische Deformationsprozesse geringer und die resultierende Oberflächenqualität war entsprechend besser.

Funkenerosion

Ein zuverlässiges Verfahren, um die offene Porosität an der Oberfläche zu erhalten, ist die Funkenerosion. Der Prozess eignet sich bevorzugt zur Herstellung von Formkörpern mit einfacher Geometrie und wurde in der Arbeit zur Herstellung von zylinderförmigen Druckproben verwendet. Zur Durchführung des Funkenerosions-Prozesses wurde ein mit Zn beschichteter Cu-Draht verwendet. Im Anschluss wurde die offenporöse Oberfläche mittels REM/EDX auf Rückstände des Erosions-Prozesses untersucht. In der Aufsicht zeigte sich eine Abrundung der Sinterstege infolge der partiellen Schmelzphasenbildung bei der Erosion (**Abbildung 4.20a**). Im Querschliff zeigte sich die Ansammlung von Fremdpartikeln in den oberflächennahen Poren des porösen Titans (**Abbildung 4.20b**). Eine EDX-Analyse dieser Fremdpartikel zeigte erhöhte Gehalte an Zink, Kupfer, Titan und Sauerstoff, so dass es sich mit großer Wahrscheinlichkeit um Rückstände des Schneiddrahts handelt. Der Sauerstoffgehalt kann durch die Oxidation der Schmelzphase im Kontakt mit dem Dielektrikum erklärt werden.

Im Folgenden wurde versucht, die Proben durch eine starke Säure zu reinigen. Ausgewählt wurde Salpetersäure HNO_3 , die eine hohe Löslichkeit für Cu und Zn besitzt [Sch07], während Titan kaum angegriffen wird. Nach der Säurebehandlung, die mit Ultraschall unterstützt durchgeführt wurde, konnte eine Verringerung der Cu-Zn-Verunreinigungen nachgewiesen werden, eine vollständige Entfernung war jedoch nicht möglich. Bei optimierter Prozessführung besteht das Potential, die Rückstände vom Erosions-Prozess weiter zu verringern.

Aus biomedizinischer Sicht ist die Funkenerosion als sehr kritisch einzustufen, da Zn- und Cu-haltige Rückstände zelltoxisch wirken. Zudem ist die endkonturnahe Formgebung mit diesem Verfahren sehr eingeschränkt und die Prozessführung ist im Vergleich zur konventionellen Bearbeitung im Grünzustand teuer. Trotz dieser Einschränkungen bietet sich das Verfahren bevorzugt zur Herstellung von Druck- und Biegeproben an, da eine größere Anzahl von Probekörpern mit identischen Abmessungen vergleichsweise einfach hergestellt werden konnte. Ein direkter Einfluss des Funkenerosionsprozesses auf die mechanischen Eigenschaften konnte bisher nicht nachgewiesen werden. Es finden sich jedoch bei Druck- und Ermüdungsversuchen vereinzelt abgeplatzte Partikel neben der Probe. Diese konnten den auf den Titanstegen abgelagerten Partikeln zugeordnet werden.

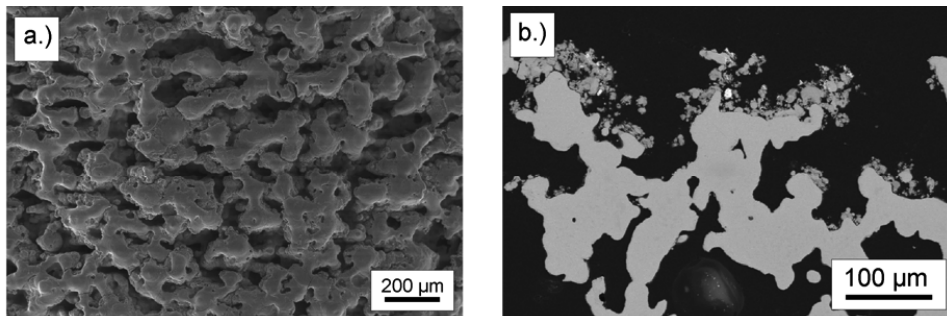


Abbildung 4.20: Verunreinigung der offenporösen Oberfläche des Titans bei der Formgebung durch Funkenerosion **a.)** Erhalt der offenen Porosität nach dem Erosionsprozess, Abrundung der Stegoberfläche in Folge der partiellen Schmelzphasenbildung **b.)** Ablagerung von mit Cu und Zn verunreinigten Schmelztröpfchen auf der Oberfläche der Titanstege (Ti-GfE03, 70 Vol. % Platzhalter, Fraktion AHC03, 1300°C, 3 h).

4.2 Optimierung der Verfahrenstechnik Metallpulver-Spritzguss

Charakterisierung der Bindersysteme und Feedstocks

Das Aufschmelzverhalten der Bindersysteme BS00 – BS05 wurde mittels DSC untersucht. **Abbildung 4.21** zeigt, dass die für das Aufschmelzen der Einzelkomponenten charakteristischen Peaks auch in den Bindersystemen noch eindeutig nachzuweisen sind. Jedoch ist zu erkennen, dass es zu einer Verschiebung der Peaks im Vergleich zu den DSC-Messungen der Einzelkomponenten kommt. Dies deutet daraufhin, dass es in den Bindersystemen zu einer chemischen Wechselwirkung zwischen den beiden Ausgangsstoffen kommt. Mit Ausnahme des Bindersystems BS00 ist der erste Peak zu höheren Temperaturen verschoben (**Tabelle 4.6**). Der zweite Peak hingegen ist bei allen Bindersystemen zu niedrigeren Temperaturen verschoben. Vermutlich erleichtert die bei höheren Temperaturen als niedrigviskose Schmelze vorliegende erste Komponente das Aufschmelzen der zweiten Komponente. Am stärksten ausgeprägt ist dieser Effekt bei den Bindersystemen BS02 und BS03.

Abbildung 4.22 zeigt die Viskosität der obengenannten Bindersysteme für Scherraten im Bereich von $0,1$ bis 1000 s^{-1} . Die in dieser Arbeit als erste Komponente verwendeten Polymere (Wachs C und Paraffin 65) sind durch eine annähernd gleich niedrige Viskosität gekennzeichnet. Aus diesem Grund ist bei einem Ersatz von Wachs C durch Paraffin 65 nur ein vernachlässigbarer Einfluss auf den Spritzgussprozess zu erwarten, sofern die Volumenanteile konstant gehalten werden. Entsprechend wird der Viskositätsverlauf der Bindersysteme in erster Linie durch die Wahl der zweiten Komponente bestimmt. Besonders die Bindersysteme BS03 und BS05 nähern im Scherratenbereich von $1 - 100 \text{ s}^{-1}$ den in der Literatur als optimal angesehenen Wert von $10 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ gut an [Ger89], so dass diese Bindersysteme hinsichtlich des Fließverhaltens gegenüber den anderen Bindersystemen BS00 – BS02 und BS04 bevorzugt eingestuft werden. Bereits vor Zugabe des Metallpulvers zeigen die Bindersysteme tendenziell ein thixotropes (scherverdünnendes) Verhalten, das für die Formfüllung beim MIM-Prozess als günstig angesehen wird. **Tabelle 4.6** fasst die Viskosität der Bindersysteme bei konstanter Temperatur (150°C) und Scherrate (100 s^{-1}) zusammen.

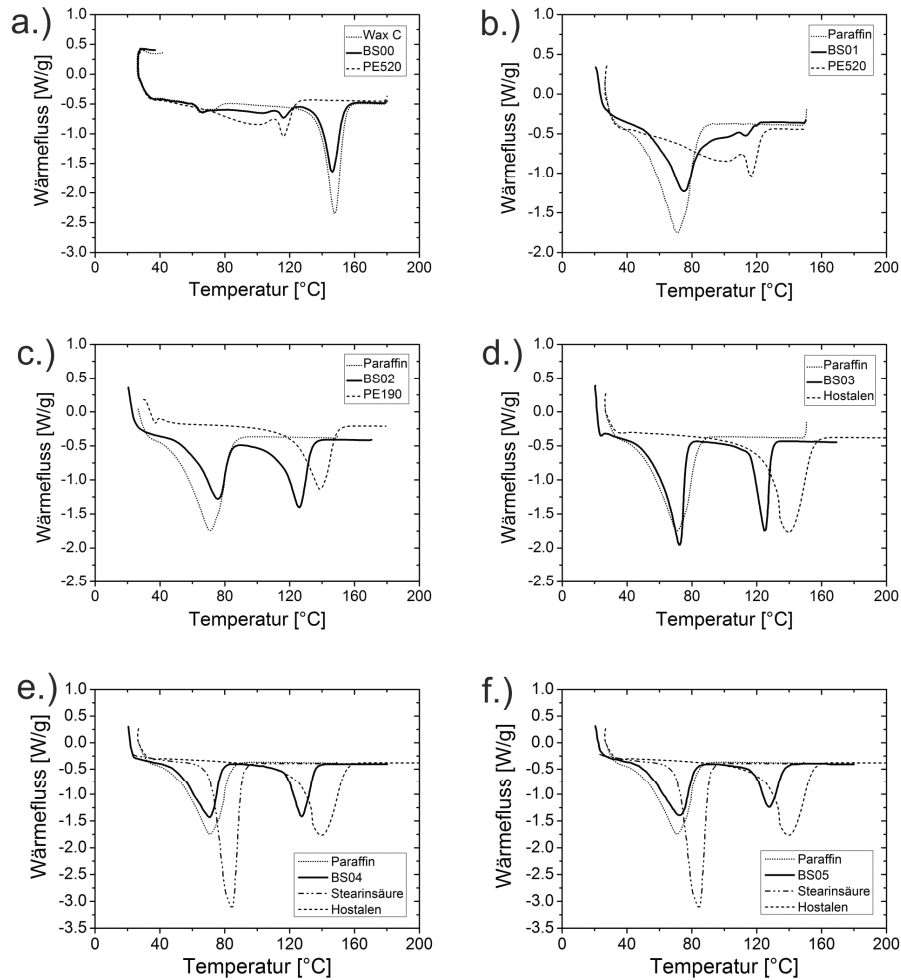


Abbildung 4.21: Bestimmung der Schmelzpunkte der Bindersysteme BS00 bis BS03 mittels DSC a.) BS00 b.) BS01 c.) BS02 d.) BS03 e.) BS04 f.) BS05 [Cys11].

Tabelle 4.6: Zusammenfassung der Charakterisierungsergebnisse der Bindersysteme BS00 – BS05 mittels DSC sowie Rotationsviskosimetrie. Bei ΔT handelt es sich um die Temperaturabweichung in Bezug auf die Schmelztemperatur der Einzelkomponenten.

Bindersystem	Aufschmelzen der ersten Komponente		Aufschmelzen der zweiten Komponente		Temperatur [°C] für vollständiges Aufschmelzen	Viskosität [Pa·s] bei $T = 150^{\circ}\text{C}$, Scherrate 100s^{-1}
	T_{peak} [°C]	ΔT [°C]	T_{peak} [°C]	ΔT [°C]		
BS00	116,4	-0,3	146,3	-1,3	163,1	0,05
BS01	75,3	+4,2	113,4	-3,3	127,3	0,06
BS02	79,5	+8,5	125,8	-12,9	142,4	1,1
BS03	72,7	+1,6	125,1	-16,1	136,0	12,4
BS04	71,0	-0,4	127,5	-14,0	142,1	18,5
BS05	71,9	+1,3	128,1	-13,9	141,6	10,7

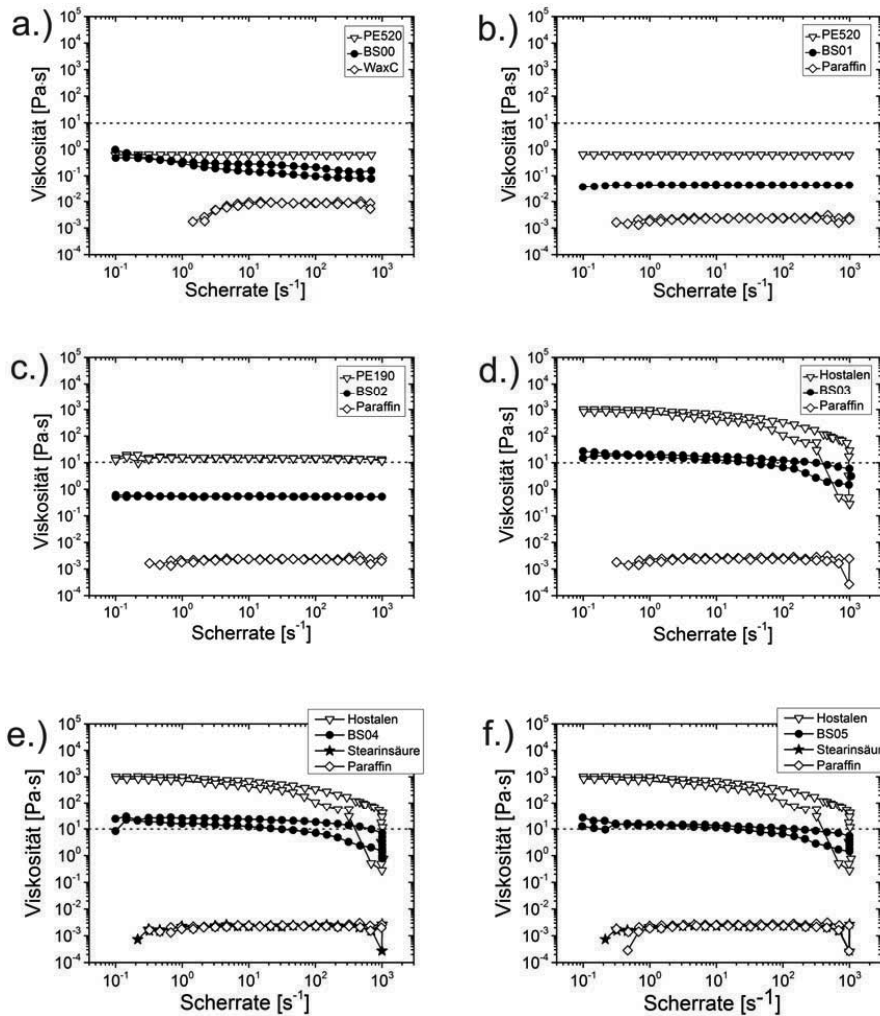


Abbildung 4.22: Bestimmung der Viskosität der Bindersysteme BS00 bis BS03 mittels Rotationsviskosimetrie, Temperatur bei der Messung einheitlich 150°C a.) BS00 b.) BS01 c.) BS02 d.) BS03 e.) BS04 f.) BS05 [Cys11].

Im Anschluss wurden aus den einzelnen Bindersystemen Feedstocks mit dem Titanpulver Ti-TLS01 hergestellt. Die Feststoffgehalte waren einheitlich 68 Vol. % bei Feedstocks ohne Platzhalter und 75 Vol.% bei den Feedstocks mit Platzhalter (Verhältnis Titanpulver-Platzhalter = 50:50 in Vol.%). Es folgte die Charakterisierung der rheologischen Eigenschaften mittels Kapillarviskosimetrie. Weiterhin wurden durch Warmpressen zylinderförmige Probenkörper hergestellt, an denen im Folgenden die Entbinderung, Entsalzung und Sinterung untersucht wurde. An dieser Stelle werden die wesentlichen Ergebnisse zusammengefasst. Eine ausführlichere Beschreibung findet sich in der Arbeit von Cysne Barbosa [Cys11].

Die im folgenden Absatz beschriebenen Ergebnisse gelten in gleicher Weise für Feedstocks ohne und mit Platzhalter. Bei den Feedstocks aus den beiden niedrigviskosen Bindersystemen

BS00 und BS01 kam es bei der Messung im Kapillarviskosimeter direkt zu einem Abscheren des Binders vom Feststoff, so dass die Kapillare bereits unmittelbar beim Aufbringen der niedrigsten Kraft verblockte. Die Feedstocks ließen sich zwar durch Warmpressen zu maßhaltigen Bauteilen verarbeiten. Jedoch kam es auch hier zum Abscheren des Binders vom Feststoff, was sich durch das Anhaften von Binderresten an Werkzeug und Stempel zeigte. Bei den Feedstocks aus dem Bindersystem BS02 tropfte die Masse bereits beim Aufheizen aus dem Ausgang der Kapillare, was im Hinblick auf eine mögliche Verarbeitung in der senkrecht angeordneten Spritzeinheit der Zwei-Komponenten-Spritzgussanlage als kritisch eingestuft wurde. Unabhängig davon konnten die Feedstocks aus dem Bindersystem BS02 bei niedrigen Scherraten $< 1000 \text{ s}^{-1}$ im Kapillarviskosimeter vermessen werden. Bei höheren Scherraten kam es jedoch wiederum zu einem Verblocken der Kapillare. Die Feedstocks aus dem Bindersystem BS03 blieben im Kapillarviskosimeter bis zur Krafteinleitung formstabil, jedoch wurde auch hier ein Verblocken der Kapillare bei Scherraten $> 1000 \text{ s}^{-1}$ beobachtet. Die letztgenannten Ergebnisse deuteten daraufhin, dass die Feststoffgehalte mit 68 Vol. % bei Feedstock ohne Platzhalter und 75 Vol. % bei Feedstocks mit Platzhalter zu hoch gewählt waren. Trotzdem konnten aus diesen Feedstocks ohne Probleme Formkörper durch Warmpressen hergestellt werden, die für die Charakterisierung der weiteren Prozessschritte dienten.

Im Folgenden wurde der Feststoffgehalt durch eine Studie im Kapillarviskosimeter optimiert [Cys11]. Hierbei zeigte es sich als vorteilhaft, wenn ein Teil der ersten Binderkomponente (Feedstock ohne Platzhalter Ti-TLS01-BS04) bzw. der zweiten Binderkomponente (Feedstock mit Platzhalter Ti-TLS01-BS05-NaCl02-50) durch Stearinsäure ersetzt wurde. Die Zugabe der Stearinsäure verbesserte bei hohen Feststoffgehalten aufgrund ihrer schmierenden Wirkung die Fließfähigkeit des Feedstocks. Als optimierter Feststoffgehalt ergab sich ein Wert von 64 Vol. % für den Feedstock ohne Platzhalter sowie 72 Vol. % für den Feedstock mit Platzhalter. Der höhere Feststoffbedarf für den Feedstock mit Platzhalter liegt in der bimodalen Partikelgrößenverteilung der Titanpulver-Platzhalter-Mischung begründet.

Für beide Feedstocks ergab sich in Bezug auf den optimalen Feststoffgehalt eine recht gute Übereinstimmung mit dem aus der Klopfdichte abgeschätzten Wert. Das Titanpulver wies eine Klopfdichte von 65 % der theoretischen Dichte auf, so dass ein Bindergehalt von mindestens 35 Vol. % benötigt wird, um den Raum zwischen den Pulverpartikeln vollständig mit Binder zu füllen. In gleicher Weise ergab sich für das Titanpulver/Platzhaltergemisch eine Klopfdichte von 73 % der theoretischen Dichte und somit ein Bindergehalt von mindestens 27 Vol. %. In der Regel wird der Bindergehalt geringfügig höher als das durch die Klopfdichtemessung ermittelte freie Volumen gewählt, um ein fehlerfreies Verspritzen des Feedstocks sicherzustellen [Ger97].

Die rheologischen Eigenschaften der optimierten Feedstocks Ti-TLS01-BS04 und Ti-TLS01-BS05-NaCl02-50 wurden im Kapillarviskosimeter charakterisiert (**Abbildung 4.23**). Beide Feedstocks zeigten das für den Spritzguss bevorzugte scherverdünnende Verhalten. In Bereichen hoher Scherung (z.B. an Querschnittsverengungen oder scharfen Umlenkungen) kommt es zu einer Verringerung der Viskosität, wodurch die Formfüllung erleichtert und das Risiko der Separation des Binders vom Pulver verringert wird. Bei dem Feedstock Ti-TLS01-BS04 wurde zudem die Verarbeitungstemperatur variiert, um die Mindesttemperatur zu bestimmen, bei der der Feedstock noch problemlos verarbeitet werden kann. Für den Spritzgussprozess wird eine möglichst niedrige Verarbeitungstemperatur angestrebt, da in diesem Fall das Risiko der Binderzersetzung bzw. des Abdampfens des Binders am geringsten ist. Bei einer Temperatur von 135°C ließen sich beide Feedstocks im Kapillarviskosimeter nicht mehr fördern. Im Temperaturbereich von $140 - 150^\circ\text{C}$ konnten die Feedstocks im gesamten Scherratenbereich vermessen werden, ohne dass ein signifikanter Temperatureinfluss auf den Viskositäts-

verlauf nachweisbar war. Aus diesem Grund wurde im Folgenden für den Zwei-Komponenten-Spritzguss des Wirbelsäulenimplantats eine einheitliche Düsentemperatur von 140°C gewählt.

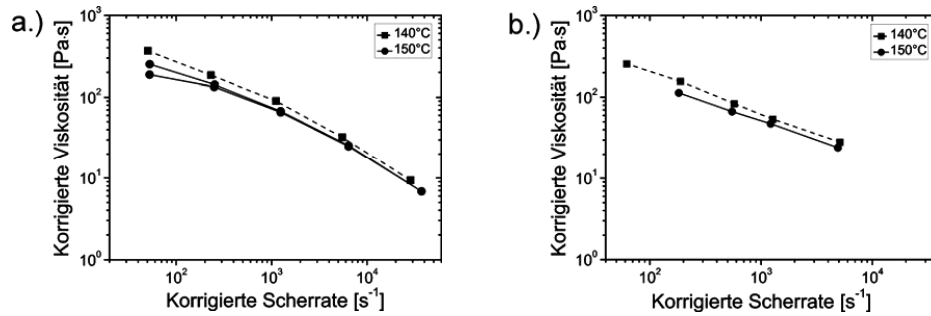


Abbildung 4.23: Bestimmung der Viskosität der für den Zwei-Komponenten-Spritzguss verwendeten Bindersysteme mittels Kapillarviskosimeter im Temperaturbereich von 140 – 150°C a.) Ti-TLS01-BS04 b.) Ti-TLS01-BS05- NaCl02-50.

Entbinderung (Wicken vs. Lösungsmittlextraktion)

Wicken

Da das Wicken bei einer Temperatur von 150°C durchgeführt wurde, kam es zu einem nahezu vollständigen Aufschmelzen beider Binderkomponenten. **Abbildung 4.24** zeigt, dass es bei ausreichend langer Haltezeit möglich war, den Binder BS00 fast vollständig aufzuschmelzen. Während nach einer Haltezeit von 10 h bereits ca. 60 Vol. % des Binders entfernt waren, stieg der Wert nach 20 h auf fast 90 Vol. % an. Für die Entfernung des Platzhalters erscheint dieser Sachverhalt vorteilhaft zu sein, da eine höhere offene Porosität für das Herauslösen des Salzes zur Verfügung steht als bei der nachfolgend beschriebenen Lösungsmittlextraktion. Ein hoher Grad der Entbinderung bereits beim ersten Entbinderungsschritt ist aber auch als kritisch einzustufen, da die Stabilität des Bauteils für die weitere Handhabung herabgesetzt wird. Aus diesem Grund wurde die Wickdauer für die warmgepressten Bauteile auf maximal 10 h begrenzt. Ein verfahrenstechnischer Nachteil des Wickens ist die Anhaftung des Wicksands auf der Oberfläche des teilentbindernden Bauteils. Der Sand konnte zwar durch ein Skalpell abgekratzt werden, dieser Verfahrensschritt führte jedoch zu einer Verschlechterung der Oberflächenqualität und ist großtechnisch nicht umsetzbar.

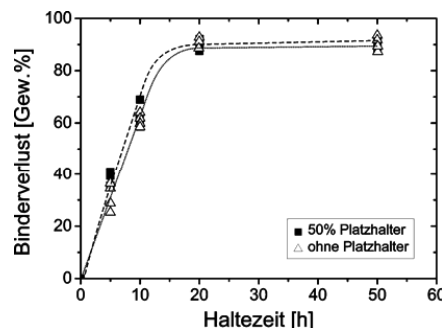


Abbildung 4.24: Entbinderung von warmgepressten Zylinderproben (Durchmesser 12 mm, Höhe 10 mm) bei 150°C durch Wicken (Feedstocks Ti-TLS01-BS00, Ti-TLS01-BS00-NaCl02-50).

Lösungsmittlextraktion

Die erste Binderkomponente der Bindersysteme BS01 – BS03 (Paraffin 65) wurde im Hexanbad herausgelöst. Hierzu wurde an Proben aus dem Bindersystem BS01 Versuche durchgeführt, um den Einfluss der Hexanbadtemperatur auf die Extraktionsdauer zu bestimmen (**Abbildungen 4.25a** und **4.25b**). Bei einer Temperatur von 25°C waren nach 48 h lediglich 40 Vol. % des Binders entfernt. Durch eine Temperaturerhöhung auf 50°C wurde der Wert bereits nach 24 h auf annähernd 50 Vol. %, nach weiteren 24 h auf 60 Vol. % gesteigert. Da dieser Wert dem Gehalt der ersten Binderkomponente im Bindersystem entspricht, deutet das Ergebnis darauf hin, dass nach 48 h das Paraffin fast vollständig herausgelöst ist. Da die Proben aus den Bindersystemen BS02 und BS03 unabhängig davon, ob Platzhalter enthalten waren, das gleiche Verhalten zeigten (**Abbildungen 4.25c** und **4.25d**), wurde für die weitere Prozessoptimierung eine Hexanbadtemperatur von 50°C gewählt. Die erforderliche Haltezeit ist von der Wandstärke abhängig und muss für jede Bauteilgeometrie gesondert bestimmt werden.

Weiterhin muss bei der Anwendung der Bindersysteme BS02 und BS03 beachtet werden, dass es bei der Lösungsmittlextraktion zu einem Quellen des Binders kam. Dieser Effekt machte sich in einer Höhenzunahme der Bauteile von 0,5 – 0,8 % beim Bindersystem BS02 und 2,0 – 2,4 % beim Bindersystem BS03 bemerkbar. In radialer Richtung war der Effekt nahezu vernachlässigbar. Im Vergleich dazu zeigten Bauteile aus den Bindersystemen BS00 und BS01 nahezu kein Quellen nach der Behandlung im Lösungsmittelbad.

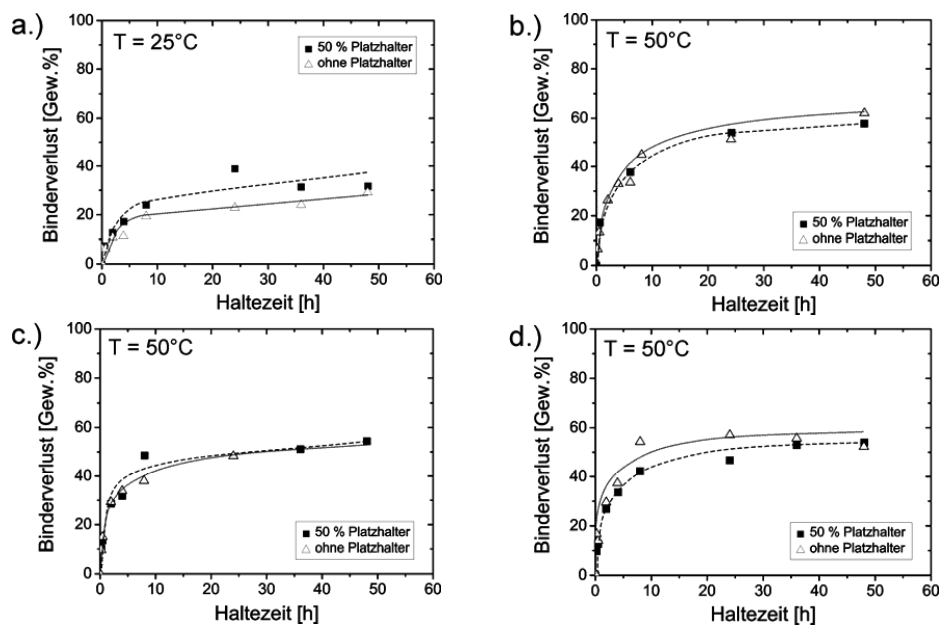


Abbildung 4.25: Entbinderung von warmgepressten Zylinderproben (Durchmesser 12 mm, Höhe 10 mm) bei 150°C mittels Lösungsmittlextraktion a.) Ti-TLS01-BS01 und Ti-TLS01-BS01-NaCl02-50 bei 25°C b.) Ti-TLS01-BS01 und Ti-TLS01-BS01-NaCl02-50 bei 50°C c.) Ti-TLS01-BS02 und Ti-TLS01-BS02-NaCl02-50 bei 50°C d.) Ti-TLS01-BS03 und Ti-TLS01-BS03-NaCl02-50 bei 50°C [Cys11].

Lösen des Platzhalters NaCl im Wasserbad

Ein detaillierte Studie zum Herauslösen des Platzhalters NaCl in einem Wasserbad wurde in der Arbeit von Köhl an warmgepressten Probenkörpern aus dem Bindersystem BS00 durchgeführt [Köh09]. Die Proben waren für 10 h bei 150°C gewickelt, so dass etwa 60 Vol. % der Binderkomponenten zu Beginn der Entsalzung entfernt waren. Zusätzlich wurde der Gehalt des Platzhalters NaCl zu 30, 50 und 70 Vol. % (bezogen auf den Feststoffgehalt) variiert. Auch in diesem Fall wurde ein deutlicher Einfluss der Temperatur des Wasserbades auf die Entsalzungsdauer beobachtet. **Abbildung 4.26** zeigt die Dauer der Entsalzung in Abhängigkeit von der Temperatur des Wasserbades sowie des Platzhaltergehalts. Befindet sich das Lösungsmittelbad auf Raumtemperatur, war es bei Platzhaltergehalten von 30 und 50 Vol. % nicht möglich, den Platzhalter vollständig aus den Probekörpern herauszulösen. Bei 70 Vol. % Platzhalter wurde erst nach ca. 50 h ein vollständiges Entfernen des Platzhalters erreicht. Durch ein Erwärmen des Wasserbades auf 80°C verringerten sich die Zeiten für das vollständige Lösen des Platzhalters auf ca. 6 h bei einem Platzhalteranteil von 30 Vol. %, 3,5 h bei 50 Vol. % und 1,5 h bei 70 Vol. %.

In **Abbildung 4.27** ist die Bruchfläche des Grünkörpers nach der Formgebung gezeigt. Der Binder befindet sich zwischen den Pulverpartikeln und hält das Bauteil zusammen. Nach dem ersten Entbinderungsschritt (**Abbildung 4.27b**) entsteht eine durchgehende Mikroporosität, die für die rasche Entsalzung der Bauteile von großer Bedeutung ist. In gleicher Weise erleichtert sie bei Bauteilen ohne Platzhalter den Abtransport der Zersetzungsprodukte bei der thermischen Entbinderung. **Abbildung 4.27c** zeigt die Ausbildung der Makroporen nach der Entsalzung eines Formkörpers mit 70 Vol. % NaCl. Das hochporöse Netzwerk aus Titan-Partikeln wird durch den Restbinder zusammengehalten.

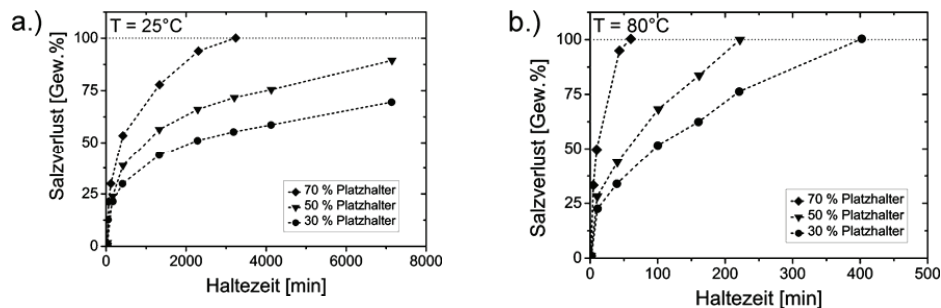


Abbildung 4.26: Herauslösen des Salzes aus teilentbindernten, warmgepressten Proben mit Variation des Platzhalteranteils **a.)** Versuche bei Raumtemperatur **b.)** Versuche bei 80°C (Feedstocks Ti-TLS01-BS00-NaCl02-30, Ti-TLS01-BS00-NaCl02-50, Ti-TLS01-BS00-NaCl02-70) [Köh09].

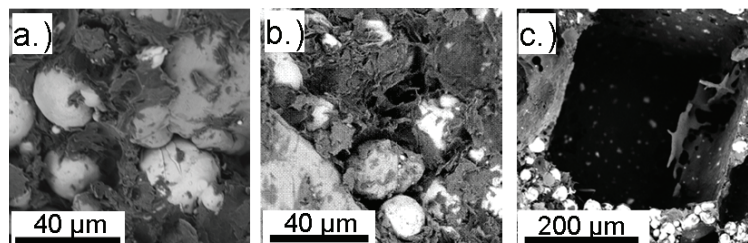


Abbildung 4.27: Darstellung der Teilschritte bis zur Entfernung des Platzhalters **a.)** Grünling **b.)** Teilentbinderntes Bauteil **c.)** Zurückbleibende Pore nach Entsalzung des Bauteils (Ti-TLS01-BS00-NaCl02-70) [Köh09].

Thermische Entbinderung und Sinterung

Nach dem Entfernen der ersten Binderkomponente im Bindersystem BS00 durch Wicken (150°C, 10 h) bzw. durch Herauslösen im Hexanbad für die Bindersysteme BS01 – BS03 (50°C, 24 h) lagen in den Bauteilen Restbindergehalte von ca. 40 Vol.% (BS00) bzw. 50 Vol.% (BS01 – BS03) vor. Dieser Restbinder wurde durch eine thermische Zersetzung entfernt, die der eigentlichen Sinterung unmittelbar vorgeschaltet war. Um die optimale Temperatur der thermischen Entbinderung zu bestimmen, wurde die Zersetzung der Bindersysteme BS00 – BS03 eine Temperatur von 500°C bei einer Haltezeit von 2 h ausreichend war, um den Restbinder zu entfernen. Nach dem Entbinderungsschritt verbleiben an den Kontaktstellen zwischen den Pulverpartikeln Binderreste, die durch Kapillarkräfte an der Stelle gehalten werden [Ger97]. Diese Binderrückstände sowie bereits bei Temperaturen von etwa 600°C einsetzende Diffusions- und Sinterprozesse an den Kontaktstellen der Pulverpartikel sind im Wesentlichen für die Stabilität des entbinderten Bauteils verantwortlich. Es ist jedoch zu beachten, dass diese Binderreste eine der Quellen für die Aufnahme von Kohlenstoff- und Sauerstoffverunreinigungen bei der MIM-Prozessführung darstellen.

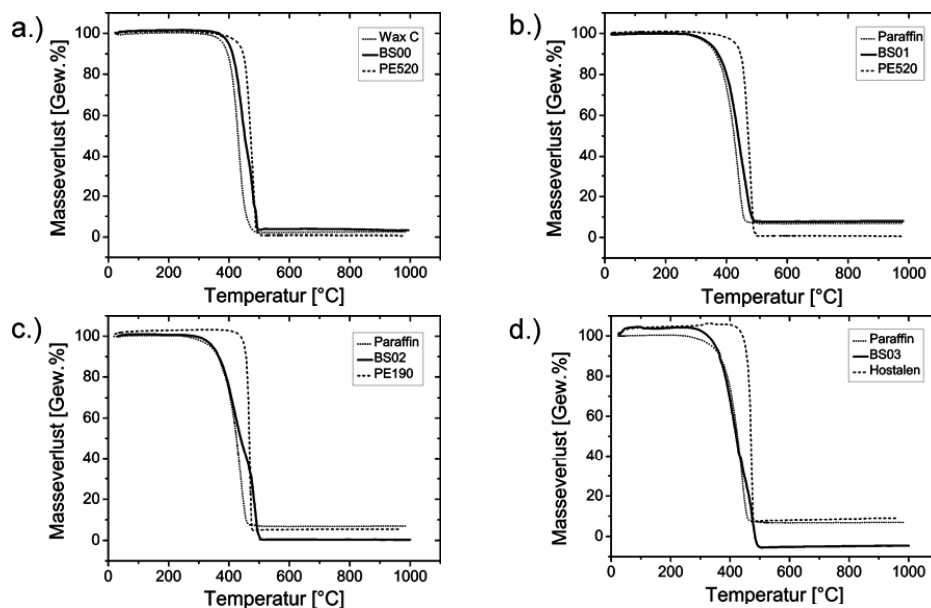


Abbildung 4.28: Thermogravimetrische Analyse TGA der Bindersysteme a.) BS00 b.) BS01 c.) BS02 d.) BS03 [Cys11].

Zur Charakterisierung des Sinterverhaltens wurden warmgepresste Titan-Proben aus den Bindersystemen BS00 – BS03 ohne und mit Platzhalter einheitlich bei einer Temperatur von 1300°C für 3 h im Vakuum gesintert. Die Sinterschwindung wurde in Bezug auf die Abmessungen der Grünkörper ermittelt. Unabhängig vom Bindersystem ergab sich für die Proben ohne Platzhalter eine mittlere Sinterschwindung von $9,8 \pm 0,5$ % in Längsrichtung sowie $11,3 \pm 0,9$ % im Durchmesser (Mittelung über 20 Proben). Für die Proben mit 50 Vol. % Platzhalter ergab sich eine Sinterschwindung von $11,6 \pm 0,7$ % in Längsrichtung sowie $12,2 \pm 0,4$ % im Durchmesser (Mittelung über 20 Proben). Der vergleichsweise geringe Unterschied der

Sinterschwindung in radialer Richtung für Proben ohne und mit Platzhalter ermöglichte die Herstellung von warmgepressten Probenkörpern mit einer stufenweisen Gradierung der Porosität, ohne dass es beim Sintern zu einem Verzug der Proben oder einer Schädigung der Proben an der Grenzfläche kam.

Gefüge des porösen Titans

Abbildung 4.29 zeigt die Mikrostruktur einer mit 50 Vol. % Platzhalter hergestellten und bei 1300°C für 3 h gesinterten Titan-Probe. Auf eine Korngrenzenätzung wurde an dieser Stelle verzichtet. Deutlich erkennbar ist die durch den Platzhalter erzeugte kubische Form der Makroporen. Im Vergleich zu den über die klassische Platzhaltermethode hergestellten porösen Titan-Proben fällt die mit < 1 % deutlich geringere Mikroporosität der Sinterstege auf (vgl. **Abbildung 4.11**), die in erster Linie aus der kleineren Partikelgröße und den geringeren Verunreinigungsgehalten der Ausgangspulver resultiert.

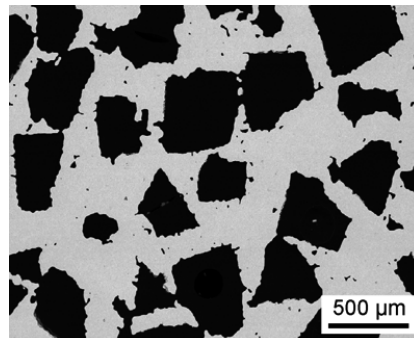


Abbildung 4.29: Gefüge von Titan mit 51 Vol. % Porosität, hergestellt durch Metallpulver-Spritzguss (Feedstock Ti-TLS01-BS00-NaCl02-50, 1300°C, 3 h). Die Mikroporosität der Sinterstege liegt bei lediglich 0,6 % [Köh09].

O-, C-, N-Verunreinigungsgehalte

Tabelle 4.7 fasst die Verunreinigungsgehalte der mit den verschiedenen Bindersystemen hergestellten Titan-Formkörper zusammen. Im Vergleich zur klassischen Platzhaltermethode (vgl. **Tabelle 4.4**) zeigten die über Warmpressen bzw. MIM hergestellten Titan-Proben tendenziell niedrigere Sauerstoffgehalte, obwohl bei der Prozessführung ein intensiver Kontakt mit den organischen Bindern vorlag. Eine wesentliche Ursache hierfür waren die deutlich niedrigeren Verunreinigungsgehalte der gasverdünsten Titanpulver, die die ISO-Norm für Titan grade 2 erfüllten. Für die weitere Prozessführung von Vorteil ist die Anwendung sauerstofffreier Bindersysteme (BS01 – BS03). In diesem Fall kommt es im Vergleich zum Ausgangspulver nur zu einer vergleichsweise geringen Sauerstoffaufnahme nach dem Sintern. Hingegen führte der Einsatz von Stearinsäure ($C_{17}H_{35}COOH$) im Falle der Bindersysteme BS04 und BS05 zu einem signifikanten Anstieg der Sauerstoffverunreinigungen. Die Kohlenstoffgehalte waren im Vergleich zur klassischen Platzhaltermethode leicht erhöht, was aufgrund der organischen Bindersysteme nicht unerwartet war. Trotzdem war es bei allen Probenkörpern möglich, die Norm für Titan grade 4 zu erfüllen. Im Falle der sauerstofffreien Bindersysteme konnten sogar Probenkörper hergestellt werden, die die Norm Titan grade 2

erreichten. In Verbindung mit der geringen Mikroporosität sind deshalb gute mechanische Eigenschaften und eine geringe Neigung zur Versprödung zu erwarten.

Tabelle 4.7: Aufnahme Sauerstoff (O), Kohlenstoff (C) und Stickstoff (N) in der Ti-Matrix in Abhängigkeit der Bindersysteme. Alle Proben wurden bei 1300°C, 3 h im Vakuum gesintert [Cys11].

	O [Gew. %]	C [Gew. %]	N [Gew. %]	Referenz
Ti-Pulver (Ti-TLS01)	0,180	0,010	0,001	[Cys11]
Ti-TLS01-BS00	0,254	0,047	0,007	
Ti-TLS01-BS01	0,204	0,034	0,004	
Ti-TLS01-BS02	0,204	0,041	0,003	
Ti-TLS01-BS03	0,205	0,041	0,009	
Ti-TLS01-BS04	0,337	0,063	0,012	
Ti-TLS01-BS00-NaCl02-50	0,340	0,080	0,015	
Ti-TLS01-BS01-NaCl02-50	0,263	0,050	0,010	
Ti-TLS01-BS02-NaCl02-50	0,270	0,055	0,014	
Ti-TLS01-BS03-NaCl02-50	0,271	0,051	0,011	
Ti-TLS01-BS05-NaCl02-50	0,337	0,063	0,012	
Ti (grade 2)	< 0,250	< 0,100	< 0,030	[ISO5832-2]
Ti (grade 3)	< 0,350	< 0,100	< 0,050	
Ti (grade 4)	< 0,400	< 0,100	< 0,050	

Herstellung von Implantat-Prototypen durch Metallpulver-Spritzguss

Vorversuche zum Zwei-Komponenten-Spritzguss

Zum Nachweis stufenweisen Gradierung der Porosität wurden zuerst Probekörper durch Warmpressen hergestellt. Hierbei wurde die Presse nacheinander mit Feedstocks ohne und mit Platzhalter gefüllt und im Verbund gepresst. Anschließend erfolgten die Prozessschritte der Entbinderung, der Entsalzung und der Sinterung analog wie vorne beschrieben [Köh09, Cys11]. Im Anschluss wurde der Prozess auf die MIM-Anlage übertragen. Hierbei basierten die grundlegenden Versuche auf der Methode des Insertion Injection Moulding. Durch die Verwendung unterschiedlicher Einlegeteile in eine zylinderförmige MIM-Form konnten die in den **Abbildungen 4.30** und **4.31** gezeigten Bauteile realisiert werden.

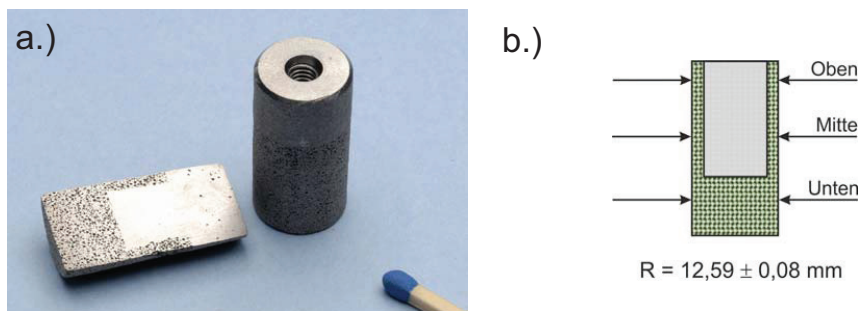


Abbildung 4.30: Herstellung eines Zylinders mit einer Gradierung der Porosität durch Anwendung eines Einlegeteils beim Spritzgussprozess (2C-Insertion Injection Moulding). Das Gewinde wurde nachträglich durch mechanische Bearbeitung eingebracht (Feedstocks Ti-TLS01-BS00, Ti-TLS01-BS00-NaCl02-50, Sinterung 1300°C, 3 h, Vakuum) [Köh08, Köh09].

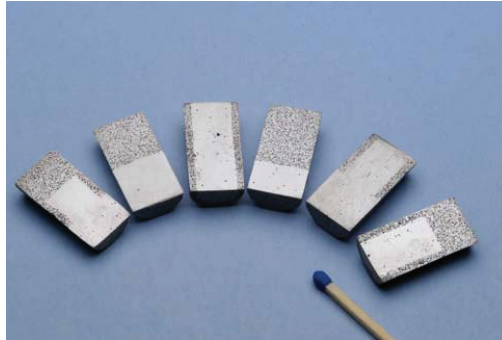


Abbildung 4.31: Unterschiedliche, in ihrer Porosität gradierte Ti-Bauteile durch Anwendung verschiedener Einlege-teile beim Spritzguss (2C-Insertion-Moulding, Feedstocks Ti-TLS01-BS00, Ti-TLS01-BS00-NaCl02-50, Sinterung 1300°C, 3 h, Vakuum) [Köh08, Köh09, Bra09].

Nach dem Sintern der unterschiedlichen Bauteilgeometrien (1300°C, 3 h, Vakuum) wurde die radiale Sinterschwindung an den in **Abbildung 4.30b** gezeigten Positionen mit einer Schieb-lehre ermittelt. Gemittelt über 15 Proben ergab sich eine Probendurchmesser von $12,59 \pm 0,08$ mm. Die angegebene Standardabweichung entspricht einer prozentualen Abweichung von $< 0,7$ % in radialer Richtung und erfüllt so unter Berücksichtigung der Bauteilgröße die Norm für MIM-Bauteile [Epm04]. Bezogen auf den Durchmesser der Grünteile von 14,18 mm lag die Sinterschwindung bei etwa 11%, was gut mit den Ergebnissen der bei gleicher Temperatur gesinterten, warmgepressten Proben übereinstimmte. Da die Bauteile nach dem Sintern an den Stirnflächen abgedreht wurden, war eine exakte Bestimmung der Schwindung in Längs-richtung nicht mehr möglich.

Wirbelsäulenimplantat (Cage)

Die Geometrie des Wirbelsäulenimplantats der Fa. Synthes eignet sich bevorzugt, um die Funktion des Zwei-Komponenten-Spritzgusses in Verbindung mit geeigneten Platzhaltern zu demonstrieren. Ausgehend von einer technischen Zeichnung, die von der Fa. Synthes bereit-gestellt wurde (vgl. **Abbildung 3.15**), erfolgte die Konstruktion und Fertigung eines entspre-chenden 2K-Werkzeugs. Mit diesem wurde der in **Abbildung 4.32** gezeigte Implantat-Prototyp unter Verwendung der Feedstocks Ti-TLS01-BS04 und Ti-TLS01-BS05-NaCl02-50 gefertigt. **Tabelle 4.8** fasst die Sinterschwindung der Bauteile in den verschiedenen Raum-richtungen zusammen.

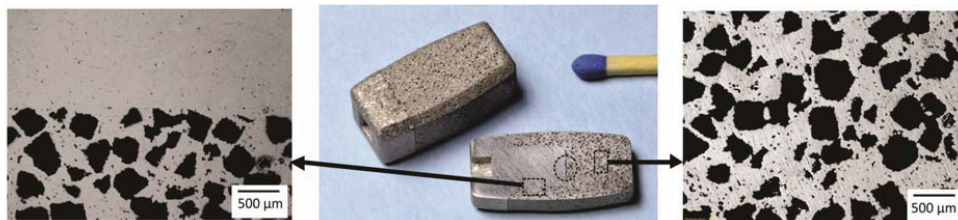


Abbildung 4.32: Herstellung des Wirbelsäulenimplantats durch Zwei-Komponenten-Spritzguss aus den Feed-stocks Ti-TLS01-BS04 und Ti-TLS01-BS05-NaCl02-50 (Sinterparameter 1300°C, 3 h). Im Bereich des gestri-chelt gezeichneten Kreises wurde eine Delamination zwischen dem dichten und porösen Teil beobachtet [Cys11].

Tabelle 4.8: Sinterschwindung der Wirbelsäulenimplantat-Prototypen (Feedstocks Ti-TLS01-BS04 und Ti-TLS01-BS05-NaCl02-50, Sinterparameter 1300°C, 3h, n = 4, Geometrie vgl. **Abbildung 3.15**) [Cys11].

	Abmessung [mm] und Sinterschwindung [%]					
	a + b	c	d	e	f	g
Abmessungen Grünbauteil	24,40	3,30	10,20	3,50	5,55	12,15
Abmessungen Sinterteil	21,33 ± 0,06	2,93 ± 0,03	8,83 ± 0,03	3,09 ± 0,03	4,79 ± 0,02	10,54 ± 0,03
Sinterschwindung	12,60 ± 0,26	11,36 ± 0,87	13,48 ± 0,28	11,79 ± 0,71	13,74 ± 0,45	13,27 ± 0,21

Der hergestellte Implantat-Prototyp demonstriert die grundsätzliche Machbarkeit des Zwei-Komponenten-Spritzgussverfahrens, es bestehen jedoch noch folgende offene Fragen, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit noch nicht zufriedenstellend gelöst werden konnten.

- Ähnlich wie bei den warmgepressten Proben mit Platzhalter besteht die Tendenz, dass in den porösen Bereichen die oberflächennahen Poren teilweise geschlossen sind, so dass die Osseointegration im Fall der Implantatanwendung stark behindert wäre. Als Ursache für dieses Phänomen wird vermutet, dass beim Spritzgussprozess eine dünne Lage von Titanpulverpartikeln zwischen den Platzhaltern und der Wand der MIM-Form gepresst wird. Dieser Effekt deutet auf eine Separation von Ti-Pulverpartikeln und Platzhaltern während des Spritzgussprozesses hin. Da zum gegenwärtigen Zeitpunkt keine Nachbearbeitung der Formkörper nach dem MIM-Prozess vorgesehen ist, kommt es an der Oberfläche zu einem teilweisen Verschluss der Poren. Versuche, die Grünbauteile nach dem Spritzgussprozess bzw. endgesinterte Bauteile nachträglich zu trovalisieren, waren bisher nicht erfolgreich. Beim Trovalisieren werden die Bauteile in einem Wirbelbett aus keramischen Schleifkörpern bewegt, wobei im Idealfall die oberste Pulverlage abgetragen wird. Zurzeit wird versucht, das Problem durch eine Optimierung der Spritzparameter bei gleichzeitiger Erhöhung des Platzhalteranteils zu reduzieren. Im Vergleich zum MIM-Prozess tritt dieses Problem bei der klassischen Platzhaltermethode nicht auf, da die Oberfläche der gepressten Grünkörper mechanisch bearbeitet wird und so eine mögliche Presshaut zuverlässig entfernt wird.
- Im Bereich des in **Abbildung 4.32** gestrichelt gezeichneten Kreises wurde bei allen untersuchten Bauteilen eine Delamination zwischen dem dichten und dem makroporösen Teil beobachtet. Die Delamination konnte auch durch eine Variation der Spritzparameter (in erster Linie eine Variation des Einspritzdrucks zwischen 600 und 1000 bar) nicht vollständig vermieden werden. Eine mögliche Ursache für diesen Effekt ist die falsche Positionierung des Einspritzkanals im Spritzgusswerkzeug, die eine homogene Formfüllung erschwert. Bei hohen Einspritzdrücken wurde zudem beim Einspritzen des zweiten Feedstocks mit Platzhalter eine Schädigung des zuerst eingespritzten Bauteils (Feedstock ohne Platzhalter) beobachtet. Aus diesem Grund wird vorgeschlagen, den Einspritzkanal bevorzugt an der Stirnfläche des Bauteils zu positionieren. Dies würde jedoch eine komplette Neukonstruktion des Werkzeugs erfordern. Hierauf wurde in der vorliegenden Arbeit verzichtet.

4.3 Mechanische Eigenschaften von porösen Titanformkörpern

Um die Eignung des porösen Titans als Werkstoff für Last tragende Implantate besser beurteilen zu können, wurde eine detaillierte Studie der mechanischen Eigenschaften durchgeführt. Da hochporöse Implantate in erster Linie für Anwendungen geeignet sind, in denen sie eine Druckbelastung erfahren, erfolgte die grundlegende Charakterisierung der mechanischen Festigkeit durch statische und dynamische Druckversuche. Ergänzend werden am Ende des Kapitels die ermittelten Festigkeitskennwerte unter biologischen Aspekten bewertet.

Statische Druckversuche

Abbildung 4.33 zeigt exemplarisch die Stauchungskurve eines hochporösen Titan-Formkörpers, der mit einem Platzhaltergehalt von 70 Vol. % hergestellt wurde. Die Verformung wurde parallel zur Pressrichtung des Grünkörpers durchgeführt. Das typische Verformungsverhalten der über die Platzhaltermethode hergestellten, hochporösen Formkörper kann in drei Bereiche eingeteilt werden, die fließend ineinander übergehen.

- I. linear elastischer Bereich
- II. Plateau
- III. Verdichtung

Zu Beginn der Kurve findet sich ein Versatz des Kurvenverlaufs (in **Abbildung 4.33** mit Pfeil gekennzeichnet), der eindeutig Setzbewegungen der Maschine vor dem eigentlichen Beginn der Verformung der hochporösen Struktur zugeordnet werden konnte. Im vorliegenden Fall beträgt der Versatz 3 %. Der für jede Probe spezifische Versatz wurde bei der Ermittlung der mechanischen Eigenschaften berücksichtigt. Die mechanischen Eigenschaften wurden entsprechend der eingezeichneten Geraden a, b und c ermittelt, deren Bedeutung im Folgenden erläutert wird.

I) *Linear elastischer Bereich*: Der E-Modul der hochporösen Titanproben wurde aus der Steigung der Kurve im elastischen Bereich ermittelt. In diesem Bereich erfolgt die Verformung in erster Linie über eine elastische Biegung der Zellwände. Zur Ermittlung des E-Moduls wurde die Hilfsgerade a an dem Verlauf der Stauchungskurve im linear-elastischen Bereich ausgerichtet und aus deren Steigung der E-Modul bestimmt. Die Position der Hilfsgerade berücksichtigt den oben diskutierten Versatz der Messkurve.

II) *Plateau*: Die Verformung von hochporösen metallischen Werkstoffen ist am Ende des elastischen Bereichs durch die Ausbildung eines Spannungsplateaus gekennzeichnet. Als Beginn der plastischen Verformung wird die Spannung definiert, bei der die Probe eine bleibende plastische Verformung von 0,2 % erfährt. Der zugehörige Wert $\sigma_{d0,2}$ wird durch die Hilfsgerade b ermittelt, die parallel zur Gerade a verläuft und um 0,2 % verschoben ist. Im Bereich der Plateauspannung ergibt sich bei herkömmlichen Metallschäumen mit geringen Schwankungen in der Wandstärke der Metallstege ein annähernd horizontaler Verlauf, d.h. es findet eine fortschreitende plastische Verformung bei annähernd gleichbleibender Spannung statt [Gib97]. Wesentliche Ursache für den Verlauf ist das lagenweise Kollabieren der Porenstruktur [Ban01]. Im Falle des hochporösen Titans führt die unregelmäßige Porenverteilung und Wandstärke der Sinterstege zu einem kontinuierlichen Anstieg der Spannungs-Stauchungskurve, die Ausbildung eines deutlich ausgeprägten Plateaus wird nicht beobachtet. Eine Erklärung hierfür liefert die nachfolgend beschriebene Untersuchung der Gefügeänderung in Abhängigkeit von dem Verformungsgrad.

III) *Verdichtung*: Die Plateauphase ist beendet, wenn sich der Großteil der gegenüberliegenden Porenwände nach starker plastischer Deformation der Sinterstege berühren. Die Folge ist ein starker Anstieg der Spannung und eine Annäherung an das Verformungsverhalten dichter Titanwerkstoffe. Um auch diesen Bereich zu charakterisieren und die Proben untereinander zu vergleichen, wurde für alle Proben einheitlich die Spannung σ_{d40} ermittelt, bei der eine Stauchung von 40 % vorlag (Gerade c). Auch in diesem Fall wurde der Versatz der Messkurven bei der Auswertung berücksichtigt.

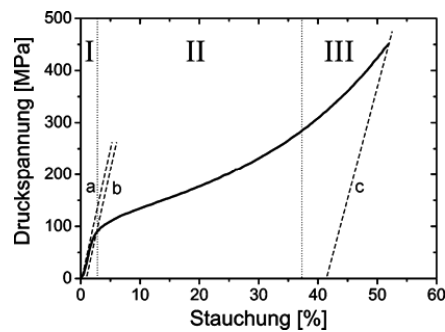


Abb. 4.33: Spannungs-Stauchungs-Kurve von porösem Titan (Ti-GfE03, Platzhalter AHC02, 125 - 250 μm , Anteil 70 Vol. %, Pressdruck 350 MPa, 1300°C, 3 h). Unterteilung in drei charakteristische Abschnitte I, II und III und Geraden (a, b, c) zur Ermittlung der mechanischen Eigenschaften [Sch07].

Die Ursache des für hochporöse Metalle ungewöhnlich gleichmäßigen Verlaufs der Kurve im Plateaubereich konnte durch eine Untersuchung der Gefügeänderung bei hohen Belastungen aufgezeigt werden (**Abbildung 4.34**).

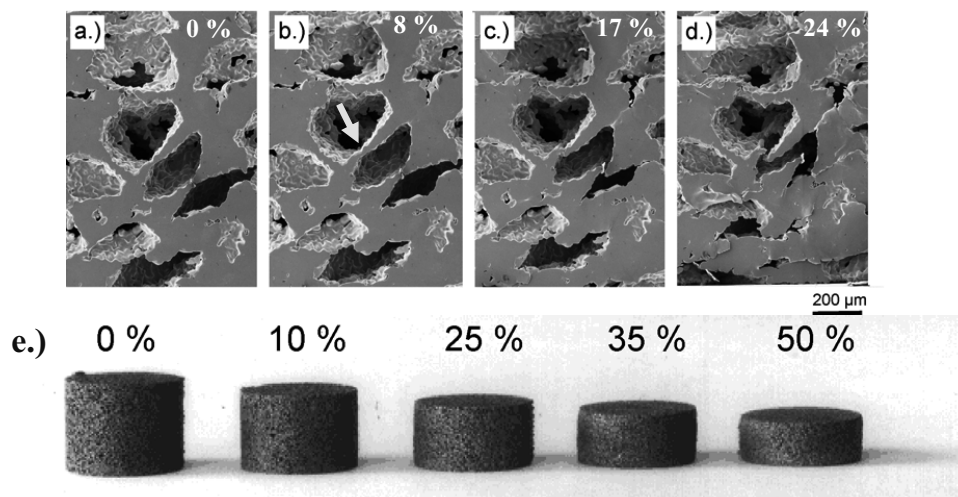


Abb. 4.34: Verformung von porösem Titan in Pressrichtung (Ti-GfE01, Platzhalter AHC03, 355 - 500 μm , Anteil 70 Vol. %, 1300°C, 3 h). Die plastische Deformation setzt mit einem Bruch der Sinterstege am geringsten Stegquerschnitt (siehe Pfeil) ein **a.)** Ausgangszustand **b.)** 8% Verformung **c.)** 17% Verformung **d.)** 24% Verformung **e.)** Verformungsverhalten makroskopisch, Deformation in %.

Bereits bei geringen Stauchungen kommt es zu einer plastischen Deformation der Zellwände, die von den Bereichen mit der geringsten Wandstärke ausgeht. Mit zunehmender Verformung kommt es an diesen Stellen zu einem Bruch der Sinterstege. Nach dem Bruch der Zellwand werden die Poren gleichmäßig zusammengedrückt und die Zellwände schieben sich ineinander. Dieser Prozess setzt sich fort, bis die Poren fast vollständig verschlossen sind. Ab diesem Zeitpunkt wird ein starker Anstieg der Druckspannung beobachtet (Übergang zu Bereich III). Bei einer Belastung der Proben in Pressrichtung wird trotz des Bruchs der Zellwände auch bei Verformungen von über 50 % noch kein Abplatzen von Bruchstücken der Probe beobachtet. Stattdessen bauchen die Proben leicht tonnenförmig aus (**Abbildung 4.34e**). Ein ähnliches Verformungsverhalten wird ebenfalls in der Literatur beschrieben [Imw07].

Abbildung 4.35a zeigt den Einfluss der Porosität und der Belastungsrichtung auf die Spannungs-Stauchungskurven bei ansonsten gleichen Prozessparametern. **Abbildung 4.35b** zeigt die Streuung der Messwerte von jeweils 5 Probenkörpern, die aus dem gleichen Batch stammen. In diesem Fall erfolgte die Belastung in Pressrichtung. Besonders bei hoher Porosität zeigen die Spannungs-Stauchungskurven eine für hochporöse Werkstoffe erstaunlich gute Reproduzierbarkeit. Die Ursache hierfür wird wiederum in dem in **Abbildung 4.34** gezeigten Verformungsverhalten gesehen. Die Versuche zeigen, dass es mit guter Reproduzierbarkeit möglich ist, die mechanischen Eigenschaften des hochporösen Titans über die Porosität einzustellen und so z.B. den E-Modul gezielt an den menschlichen Knochen anzupassen.

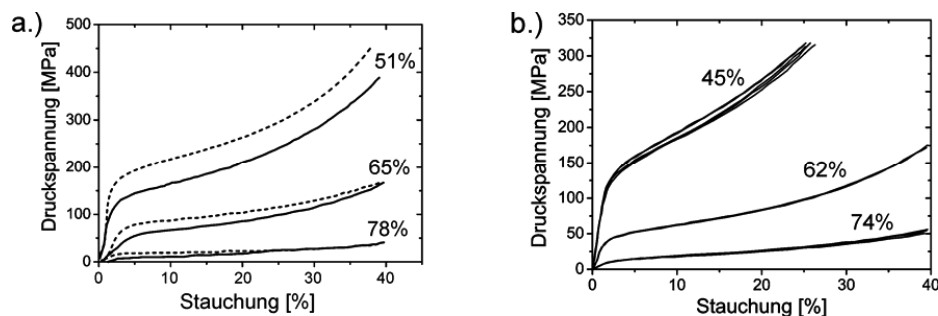


Abbildung 4.35: Einfluss der Porosität auf die mechanischen Eigenschaften a.) Einfluss der Anisotropie der axial gepressten Proben: durchgezogene Linien = Belastung in Pressrichtung, gestrichelte Linie = Belastung senkrecht zur Pressrichtung, [Sin10] b.) Vergleich von jeweils 5 Proben aus einem Batch, Belastung in Pressrichtung (Ti-GFE03, Platzhalter AHC03, Fraktion 355 – 500 µm, 60, 70 und 80 Vol. %, 1300°C, 3h) [Bra04].

In einer weiteren Studie wurde untersucht, welchen Einfluss die Kombination aus Porengröße und Anisotropie des Gefüges (vgl. **Abbildung 4.12**) auf die mechanischen Eigenschaften haben. **Abbildung 4.36** zeigt die wesentlichen Ergebnisse dieser Studie. Die durch das uniaxiale Pressen hervorgerufene Anisotropie hat einen signifikanten Einfluss auf das Verformungsverhalten, der mit der Größe der Poren zunimmt (**Abbildung 4.36b**). Für die mit der Platzhalter-Fraktion 125 – 250 µm hergestellten Proben ergibt sich senkrecht zur Pressrichtung ein signifikant höherer E-Modul von ~ 4,5 GPa im Vergleich zu 3 GPa bei einer Verformung parallel zur Pressrichtung. Auch bei den Proben mit der Platzhalter-Fraktion 355 – 500 µm ist das Spannungsplateau bei senkrecht zur Pressrichtung belasteten Proben viel deutlicher ausgeprägt. Makroskopisch wird bei der Verformung dieser Proben ein Abscheren der Zellwände beobachtet, dass bei hohen Verformungsgraden zur Ausbildung von einzelnen, abgesicherten Bruchstücken führt. **Tabelle 4.9** fasst die wesentlichen mechanischen Kennwerte der porösen Titanformkörper noch einmal zusammen.

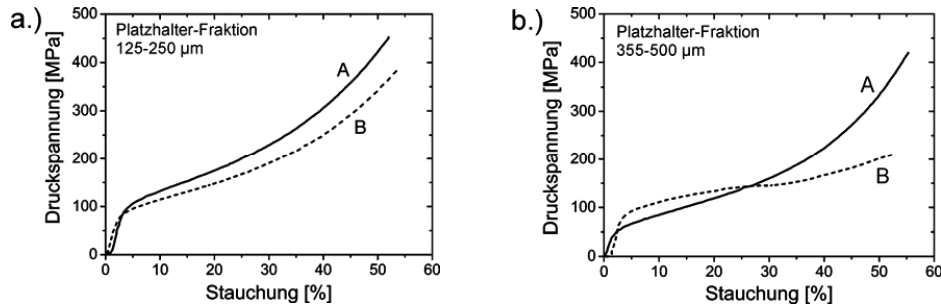


Abb. 4.36: Anisotropie der mechanischen Eigenschaften, A = Belastung in Pressrichtung, B = Belastung senkrecht zur Pressrichtung **a.)** Poröses Titan hergestellt mit der Platzhalterfraktion 125 – 250 µm (Ti-GfE03, Platzhalter AHC02, Anteil 70 Vol. %, 1300°C, 3h, Porosität 56,7 %) **b.)** Poröses Titan hergestellt mit der Platzhalterfraktion 355 – 500 µm (Ti-GfE03, Platzhalter AHC03, Anteil 70 Vol. %, 1300°C, 3h, Porosität 59,1 %) [Sch07, Sch09].

Tabelle 4.9: Mechanische Eigenschaften von porösem Titan (Ti-GfE03, Platzhalter AHC02 und AHC03, 350 MPa, 1300°C, 3 h, \perp Krafteinleitung senkrecht zur Pressrichtung, \parallel Krafteinleitung parallel zur Pressrichtung).

	E-Modul [GPa]		Streckgrenze $\sigma_{d0,2}$ [MPa]		σ_{d40} [MPa]	
	\perp	\parallel	\perp	\parallel	\perp	\parallel
Titan, 45 Vol. % Platzhalter AHC03, 355 – 500 µm	n.b.	8,5	n.b.	107	n.b.	> 1000
Titan, 60 Vol. % Platzhalter AHC02, 125 – 250 µm	4,9	3,0	60	45	450	280
Titan, 60 Vol.% Platzhalter AHC03, 355 – 500 µm	4,4	3,0	70	50	360	200
Titan, 75 Vol.% Platzhalter AHC03, 355 – 500 µm	n.b.	0,7	n.b.	9,1	n.b.	60

n.b. = nicht bestimmt

Zusammengefasst kann gesagt werden, dass kleinere Poren (Platzhalterfraktion 125 – 250 µm) bei uniaxial gepressten Formkörpern zu einer insgesamt geringeren Anisotropie der mechanischen Eigenschaften führen. Noch isotroper verhalten sich kaltisostatisch gepresste Formkörper. Diese sind aber für die mechanische Bearbeitung im Grünzustand weniger attraktiv, da die Halbzeuge aufgrund der höheren Maßtoleranzen nach dem Pressen schwieriger einzuspannen sind.

Neben den über die klassische Platzhaltermethode hergestellten porösen Titan-Formkörpern wurden auch die mechanischen Eigenschaften von warmgepressten Titanformkörpern mit 51 und 62 % Porosität bestimmt [Köh09]. **Abbildung 4.37** zeigt das Verformungsverhalten, das in zyklischen Laststeigerungsversuchen ermittelt wurde. In diesem Fall kamen gasverdüstete Titanpulver (Ti-TLS01) zum Einsatz, die aufgrund der geringen Partikelgröße eine höhere Sinteraktivität als die bis zu diesem Zeitpunkt verwendeten HDH-Titanpulver aufwiesen. Ein Vergleich der vorliegenden Ergebnisse mit der Arbeit von Imwinkelried [Imw07] zeigte einen geringen Einfluss der gewählten Verfahrenstechnik auf die mechanischen Eigenschaften. Die geringfügig höhere Festigkeit der über das MIM-Verfahren hergestellten Proben bei vergleichbaren Gesamtporositäten wird mit der geringeren Mikroporosität und somit erhöhten Stabilität der Sinterstege bei Verwendung der gasverdüsteten Pulvercharge Ti-TLS01 erklärt.

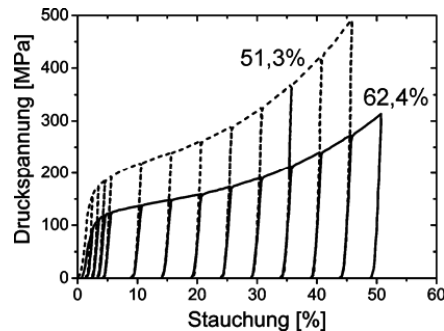


Abbildung 4.37: Verformungsverhalten von durch Metal-Injection-Moulding hergestellten Formkörpern mit 51 Vol. % bzw. 62 Vol.% Porosität (Ti-TLS01-BS00-NaCl02-50 und Ti-TLS01-BS00-NaCl02-60, Sinterparameter 1300°C, 3h, Vakuum) [Köh09].

Zu Beginn der Entwicklungen der Platzhaltermethode wurden auch hochporöse Titanformkörper mit sphärischen Platzhalterpartikeln hergestellt. In diesem Fall kam als Platzhalter Harnstoff (auch bezeichnet als Urea oder Carbamide) zum Einsatz, der in spärlicher Partikelform mit Partikelgrößen bis 2 mm kommerziell erhältlich ist. An einigen Formkörpern wurden Druckversuche durchgeführt, die hier zur Vervollständigung des Verformungsverhaltens von hochporösen Titanformkörpern gezeigt werden. Da es bei sphärischen Poren schwieriger ist, die für das Einwachsen des Knochens wichtige Interkonnektivität der Poren einzustellen, wurden die Versuche mit diesem Platzhalter schon frühzeitig eingestellt [Bra00a, Bra00b].

Abbildung 4.38 zeigt die Spannungs-Stauchungskurve einer mit dem sphärischen Platzhalter hergestellten Titanprobe (Platzhalter-Fraktion 1600 – 2000 µm, Platzhalteranteil 80 Vol. %) im Vergleich zu einer Probe die mit dem irregulär geformten Platzhalter (Fraktion 355 – 500 µm, Platzhalteranteil 80 Vol. %). Liegen große sphärische Poren vor, nähert sich das Verformungsverhalten der hochporösen Titan-Formkörper dem von metallischen Schäumen bekannten Verformungsverhalten an [Ban01]. Nach dem Bereich elastischer Verformung, in dem in erster Linie eine elastische Ausbeulung der Zellwände erfolgt, kommt es zur Ausbildung eines deutlich ausgeprägten Spannungsplateaus sowie zu einer relativ großen Schwankung der Kurvenverläufe zwischen mit gleichen Parametern hergestellten Proben.

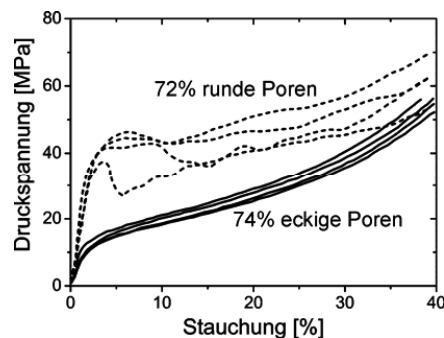


Abbildung 4.38: Verformungsverhalten von hochporösen Titan-Formkörpern bei Variation der Form des Platzhalters: Sphärischer Platzhalter (Harnstoff), Fraktion 1600 – 2000 µm, im Vergleich zu irregulärem Platzhalter, AHC03, Fraktion 355 – 500 µm (Ti-GfE01, Platzhalteranteil 80 Vol. %, 1200°C, 1h) [Bra00a, Bra00b].

Abbildung 4.39 zeigt das Versagen der Ti-Stege im Falle sphärischer Poren in Abhängigkeit des Verformungsgrads. Deutlich sichtbar ist auch das höhere Risiko der Bildung von Bruchstücken bei hohen Verformungsgraden, die für eine potentielle Implantatanwendung als kritisch eingestuft wird.

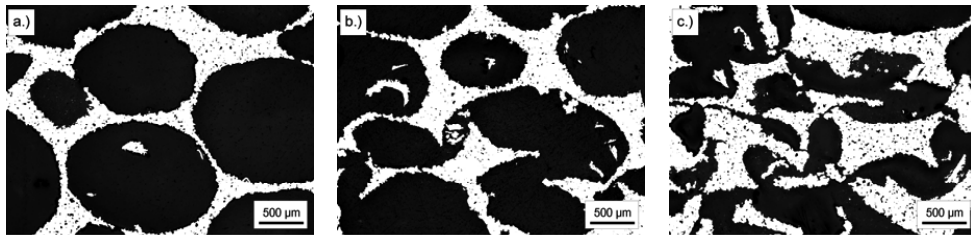


Abbildung 4.39: Verformungsverhalten eines hochporösen Titan-Formkörpers mit sphärischen Poren **a.)** Ausgangszustand **b.)** 20 % Stauchung **c.)** 40 % Stauchung (Ti-GfE01, Platzhalter Harnstoff, Fraktion 1600 – 2000 µm, Anteil 80 Vol. %, 1200°C, 1h) [Bra00a, Bra00b].

Zyklische Ermüdungsversuche

Statische Druckversuche allein liefern nur eine bedingte Aussage über die Eignung eines Werkstoffs für Last tragende Implantate. Ein wichtiges Kriterium für den Einsatz im menschlichen Körper ist die Langzeitbeständigkeit unter der im natürlichen Bewegungsablauf auftretenden zyklischen Belastung. Kommt es unter diesen Bedingungen zur Freisetzung von Partikeln oder Bruchstücken von der Implantatoberfläche an das umgebende Gewebe, besteht ein hohes Risiko, dass es zu einer Entzündung des umliegenden Gewebes kommt. Diese kann im ungünstigen Fall zum Versagen des Implantats führen.

Zylinderprobe

Die Beständigkeit des hochporösen Titans gegen Ermüdung wurde in Abhängigkeit von der Porengröße in einem zyklischen Druckschwellversuch untersucht. Hierbei wurden funkenorientierte, zylinderförmige Proben ($D = 10$ mm, $H = 15$ mm) mit einer Belastungsfrequenz von 50 Hz bis zu 4 Millionen Lastzyklen ausgesetzt. Die maximale Last wurde zwischen 40 und 87,5 % der 0,2 % Stauchgrenze variiert. Die Last wurde parallel zur Pressrichtung der Proben aufgebracht. **Abbildung 4.40** fasst die Ergebnisse zusammen. Jeder Datenpunkt entspricht der Mittelung über 3 Versuche. Die gewählte Belastungsfrequenz lag mit 50 Hz deutlich höher als die für den Test von Implantaten übliche Frequenz von 2 Hz.

Es wird deutlich, dass es zu einer bleibenden plastischen Verformung kommt, wenn die Druckoberspannung einen bestimmten Wert übersteigt. Dieser Wert entspricht im Prinzip der Dauerfestigkeit. Für die Proben, die mit der Platzhalterfraktion 125 – 250 µm hergestellt wurden, wurde bei Belastungen ≤ 22 MPa keine bleibende Verformung der Probe mehr festgestellt, für die Fraktion 355 – 500 µm lag der Wert bei ≤ 18 MPa. Oberhalb dieser Werte kommt es zu einer irreversiblen plastischen Verformung der Probekörper. Nähert sich die Druckoberspannung der 0,2 % Dehngrenze an, ergab sich ein überproportionaler Anstieg der bleibenden Verformung. Bei der maximal gewählten Belastung (87,5 % von $\sigma_{d0,2}$) lag diese bei etwa 0,3 %. Die Ursache der Abweichung von der Linearität ist nicht vollständig verstanden, es wird jedoch eine Abhängigkeit von der inhomogenen Verteilung der Zellwände innerhalb der Probe vermutet. Nach dem Test wurde der Masseverlust der Proben ermittelt. Die mit der feineren Platzhalterfraktion hergestellten Proben zeigten keinen Masseverlust. Wurde die

größere Platzhalterfraktion verwendet, wurde im Mittel ein Masseverlust von 0,07 % festgestellt. Eine EDX-Analyse der Bruchstücke zeigte einen erhöhten Gehalt an Zn und Cu, so dass mit großer Wahrscheinlichkeit die bei der Funkenerosion an den Porenwänden anhaftenden Schmelztröpfchen (vgl. **Abbildung 4.20**) während der zyklischen Belastung abplatzen.

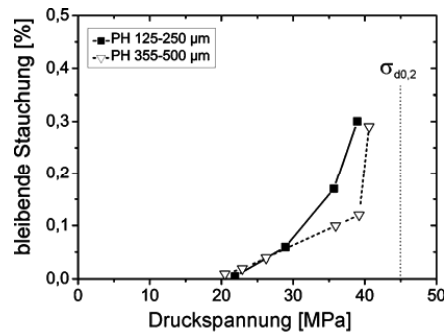


Abbildung 4.40: Ermüdungsfestigkeit von porösem Titan mit Porengrößen von 125 - 250 µm und Porengröße 355 - 500 µm, 4 Millionen Lastzyklen pro Messpunkt (Ti-GfE03, 70 Vol. % Platzhalter, 1300°C, 3h) [Sch07, Sch09].

Die Versuche zeigen, dass es grundsätzlich möglich ist, die porösen Titanproben bis nahe der Streckgrenze zyklisch mit Frequenzen bis 50 Hz zu belasten, ohne dass es zur Rissbildung oder zu einem katastrophalen Versagen kommt. Auch in diesem Fall wird deutlich, dass die Funkenerosion für die Formgebung von Implantaten als sehr kritisch eingestuft werden muss.

Zahnimplantat-Prototypen

Alle Zahnimplantat-Prototypen, die im Rahmen dieser Arbeit hergestellt wurden, wurden gemäß der Norm ISO 14801 zyklisch mit einer Kraft von 200 und 300 N belastet. Diese Kräfte entsprechen den beim Kauen auftretenden Kräften für die Schneide- bzw. Backenzähne. Die Tests wurden bis zu einer maximalen Zyklenzahl von 2 Millionen Lastzyklen durchgeführt. **Abbildung 4.41** zeigt die ertragenen Spannungen der Implantat-Prototypen in Abhängigkeit von der Anzahl der Lastzyklen. Jeder Messpunkt entspricht einer einzelnen Probe. Der Auftrag erfolgt in Anlehnung an die klassischen Wöhlerkurven, auf Grund der begrenzten Anzahl an zur Verfügung stehenden Implantaten ist aber eine statistische Absicherung der Messergebnisse nur bedingt möglich. Bei den mit „A“ gekennzeichneten Prototypen wurde auf den massiven Kern verzichtet, so dass im Bereich der Krafteinleitung eine durchgehende Porosität des Implantats vorlag. Die Prototypen „A“ wurden durch Funkenerosion aus einer gesinterten Platte herausgeschnitten, die eine stufenweise Gradierung der Porosität aufwies. Die erste Probe des Typs „A“ brach bei einer Belastung von 20 MPa bereits nach 7000 Lastzyklen. Auch nach einer Reduzierung der Belastung auf 15 MPa war die ertragene Lastwechselzahl mit 150.000 für die angestrebte Anwendung deutlich zu niedrig. Als Konsequenz wurde die Entwicklung von Zahnimplantaten mit durchgehender Porosität im Bereich der Krafteinleitung eingestellt. Eine deutliche Verbesserung wurde durch die Einführung des massiven Kerns erreicht (Prototyp „B“). Hierfür wurde aus einem schmelzmetallurgisch hergestellten Titanstab ein massiver Kern herausgearbeitet, auf den die poröse Außenschicht bei 1300°C aufgesintert wurde. In Folge der hohen Sintertemperatur kam es im Bereich des Kerns zu einem starken Grobkornwachstum. Eine Probe der Serie „B1“ überstand bei einer Belastung von 15 MPa bereits 1,3 Millionen Lastzyklen, eine weitere Probe erreichte die geforderten 2

Millionen Lastzyklen, allerdings bei einer weiter reduzierten Last von 12 MPa. Eine Nachuntersuchung der Proben nach dem Ermüdungstest zeigte, dass die beim Test verwendete Einbettmasse die poröse Außenschicht nur unvollständig infiltriert hatte. Nach der Optimierung des Einbettverfahrens durch Anwendung eines Vakuums konnte eine vollständige Infiltrierung der porösen Schicht sichergestellt werden (Probe „B2“). Dieser Fall simuliert das Einwachsen des Knochens bis zum Grund der porösen Schicht. Bei vollständiger Infiltrierung der Poren erfüllte auch die nach dem Verfahren „B“ hergestellte Probe die Norm ISO 14801. Da das Grobkornwachstum beim Prototypen „B“ mit einem leichten Verzug des massiven Kerns verbunden war, der die Maßhaltigkeit des Implantats beeinträchtigte, wurden in einem weiteren Entwicklungsschritt die Implantat-Prototypen „C1“ und „C2“ hergestellt. Bei diesen Implantaten wurde die Stabilität und Maßhaltigkeit durch das Einpressen eines massiven, kaltverfestigten Titankerns in die mit der porösen Außenschicht versehene Hülse verbessert. Beide Implantate konnten erfolgreich gemäß der Norm 14801 getestet werden. Nach 2 Millionen Lastzyklen trat keine offensichtliche Schädigung der Prototypen auf.

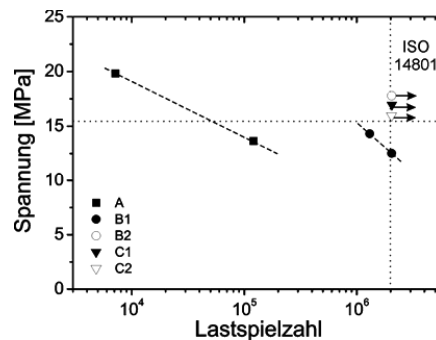


Abbildung 4.41: Auftrag der ertragenen Spannungen von Zahnimplantat-Prototypen mit poröser Beschichtung für den Frontzahnbereich in Abhängigkeit von der Anzahl der Lastspiele, aufgenommen in Anlehnung an ISO 14801 (A = Implantat mit durchgehender Porosität im belasteten Bereich, B = Implantat mit dichten Kern und aufgesinterter poröser Beschichtung, C = Implantate mit dichten Kern und aufgepresster, mit einer porösen Beschichtung versehener Hülse [Sch07, Sch09]).

Im Anschluss an den Belastungstest wurden die nach den Verfahren „B“ und „C“ hergestellten Implantate metallographisch nachuntersucht. Die **Abbildungen 4.42a und b** zeigen den Übergang dichter Kern – poröse Beschichtung für das Implantat „B“ auf der Seite der Krafteinleitung sowie auf der gegenüberliegenden Seite. Während auf der Seite der Krafteinleitung nach dem Test weiterhin eine gute Sinterverbindung der porösen Schicht an den massiven Kern vorlag, ist auf der Gegenseite der Krafteinleitung kein Kontakt mehr zwischen Schicht und Kern zu erkennen. Ob es sich dabei um einen herstellungsbedingten, nicht vorhandenen Kontakt oder einen durch die Ermüdungsprüfung verursachten Riss handelt, konnte nicht eindeutig geklärt werden. Auch an einem Schliff eines unbelasteten Implantats wurde an dieser Stelle eine mangelhafte Anbindung beobachtet. Auf eine weitere Optimierung des Verfahrens „B“ wurde jedoch verzichtet, da die Variante „C“ nach derzeitigem Kenntnisstand aussichtsreicher erscheint.

Die **Abbildungen 4.42c und d** zeigen die entsprechenden Stellen für das Implantat C1. Nach der zyklischen Belastung liegen keine Defekte in der porösen Struktur oder in der Kontaktzone zwischen poröser Schicht und Hülse vor. Zu erkennen ist eine partielle Verdichtung der porösen Beschichtung, die aus der mechanischen Bearbeitung der Hülse vor der Steckverbin-

dung resultiert. Auf der Gegenseite der Krafteinleitung ist auch beim Implantat C1 eine Spaltbildung zwischen Kopf und poröser Schicht zu erkennen. Das Ergebnis wird durch die Nachuntersuchung des Implantats C2 bestätigt (hier nicht im Bild gezeigt).

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass es möglich ist, Zahnimplantate mit einer über die Platzhaltermethode hergestellten porösen Außenbeschichtung herzustellen, die die in der Norm ISO 14801 geforderten Festigkeitsanforderungen erfüllen. Bei den Ermüdungstests trägt die Infiltration der porösen Beschichtung mit der Einbettmasse wesentlich zum Erreichen der geforderten Dauerfestigkeit der Implantate bei. Im realen Anwendungsfall kann erst dann von einer guten Kraftübertragung zwischen dem Knochen und dem Implantat ausgegangen werden, wenn der eingewachsene Knochen den Grund der porösen Beschichtung erreicht. Bei den zyklischen Tests zeigen die Implantatprototypen im Schliffbild selbst an den höchstbelasteten Stellen keine deutliche Schädigung. Allerdings wurde bei einigen Implantaten auf der Gegenseite der Krafteinleitung ein Randspalt zwischen poröser Beschichtung und Implantatkopf beobachtet, der aber die Dauerfestigkeit nicht nachweisbar änderte. Die Bildung dieses Spalts resultiert wahrscheinlich aus einer leichten Verkipfung des Kerns in der Hülse infolge der Dauerbelastung auf die Kante. Trotzdem sollte die Spaltbildung aus Gründen der Betriebssicherheit vermieden werden. Ein Lösungsansatz zur Vermeidung der Spaltbildung ist das in **Abbildung 4.18** gezeigte Elektronenstrahl-Verschweißen der Kontaktzone zwischen dem massiven Kopf und der porösen Schicht, das ein Verkippen des Kerns in der Hülse zuverlässig vermeidet. Durch die Schweißnaht wird zudem diese Kontaktzone sicher abgedichtet, so daß ein Einwachsen von Gewebe in den Spalt zwischen Kern und Hülse verhindert wird.

Modellierung der Spannungsverteilung im Zahnimplantat

Neben den experimentellen Untersuchungen des Ermüdungsverhaltens von Zahnimplantaten wurden in der Arbeit von Schiefer FEM-Modellierungen durchgeführt, in denen die Stabilität der entwickelten Zahnimplantate bei extremen Belastungsfällen im Kiefer simuliert wurde [Sch07, Sch09]. Auf eine detaillierte Beschreibung der Versuchsergebnisse wird an dieser Stelle verzichtet und auf die beiden zitierten Literaturstellen verwiesen. Grundsätzlich zeigt sich, dass unter den im Ermüdungstest vorliegenden Randbedingungen die Hülse und der Kern am stärksten belastet sind, die Belastungen aber noch unter der Dehngrenze des Titans liegen. Auf diese Weise bestätigt die Modellierung den experimentellen Befund. Im realen Einsatz besteht das Risiko, dass die Resorption des Kieferknochens noch weiter fortschreitet als in der Norm ISO 14801 (Implantat steht 3 mm frei) definiert. Wird das Spannungsprofil bei einem Vorstehen des Implantats von 5 mm aus der Einbettmasse simuliert, kommt es zu einem Überschreiten der Dehngrenze an der der Lasteinleitung gegenüberliegenden Seite, so dass unter dieser Randbedingung im realen Einsatz mit einer Schädigung des Implantats gerechnet werden muss. Ein wichtiges Ergebnis der Modellierung war auch, dass die Stabilität des Implantats mit steigendem Einwachsgrad des Knochens zunimmt. Aus diesem Grund ist es für den Einsatz von porösen Zahnimplantaten grundsätzlich wichtig, die Einheilzeit des Knochens abzuwarten, bevor das Implantat voll belastet wird.

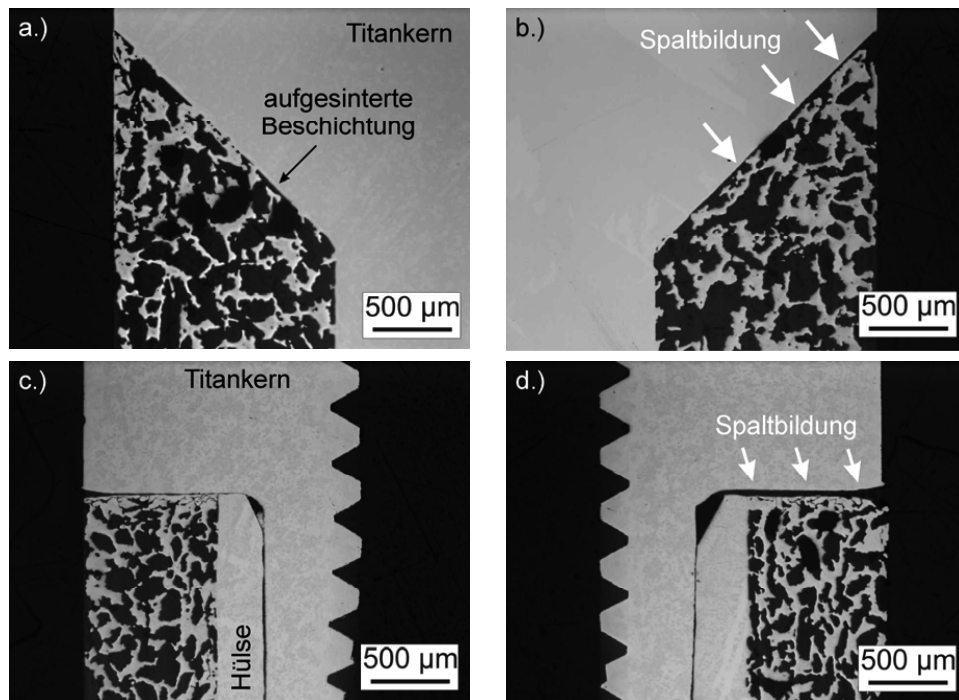


Abbildung 4.42: Zahnimplantate mit poröser Beschichtung nach zyklischen Belastungstests nach Norm ISO 1480, Bildung eines Spalts auf der Gegenseite der Krafteinleitung **a.)** Prototyp B, Seite der Krafteinleitung **b.)** Prototyp B, Gegenseite der Krafteinleitung **c.)** Prototyp C1, Seite der Krafteinleitung **d.)** Prototyp C1, Gegenseite der Krafteinleitung.

4.4 Biologische Eigenschaften von porösem Titan

Bevor poröses Titan als Implantatwerkstoff im Patienten eingesetzt werden kann, sind eine Reihe von spezifischen, biologischen Charakterisierungen vorgeschrieben, die vom Implantathersteller durchgeführt werden müssen [Win02]. Neben den bereits gezeigten Ergebnissen der mechanischen Eigenschaften unter statischen und dynamischen Belastungen stellen vor allem Zellkulturexperimente und Tierversuche wichtige Beurteilungskriterien für die Eignung eines Implantatwerkstoffs dar. Im Folgenden werden exemplarische Ergebnisse gezeigt, die an nach der klassischen Platzhaltermethode hergestellten Titanformkörpern erzielt wurden.

Zellkulturversuche

Die in den Versuchen verwendeten humanen mesenchymalen Stammzellen (hMSC) zeigten nach 24 h eine gute Anhaftung auf der Oberfläche der Sinterstege [Sch07]. Ein direkter Einfluss der Größe der Makroporen auf die Anhaftung wurde nicht gefunden. Zusätzlich wurde die Vermehrung der auf porösem Titan kultivierten hMSC-Zellen analysiert (**Abbildung 4.43**). Nach 20 Tagen wurde eine signifikante Zunahme der MSC auf der Oberfläche nachgewiesen. Dieses Versuchsergebnis liefert einen wichtigen Hinweis auf die Eignung des porösen Titans als Implantatwerkstoff. Sowohl nach 24 h als auch nach 20 Tagen wurden vereinzelt tote Zellen (rot eingefärbt in **Abbildung 4.43**) nachgewiesen. Die Anzahl der toten Zellen lag

aber innerhalb der natürlichen Grenzen und wurde auch in Referenzmessungen ohne Anwesenheit eines Implantatwerkstoffs gefunden. Weitere Zellkulturexperimente an entsprechend hergestellten hochporösen Titanimplantaten sind in der Literatur beschrieben [Mül06].

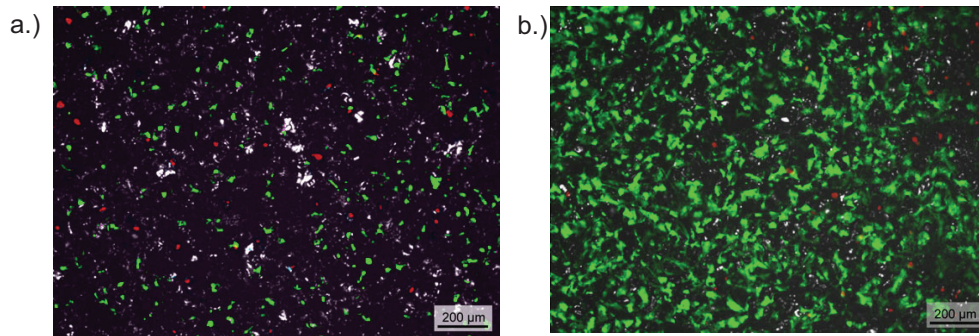


Abb. 4.43: Mesenchymale Stammzellen, kultiviert auf porösem Titan der Porengröße 63-125 µm (Porosität 60 Vol. %) für **a.)** 24 h und **b.)** 20 Tage. Die Zellen werden durch Fluoreszenzmikroskopie dargestellt. Grüne Bereiche stellen lebende Zellen, rote Bereiche tote Zellen dar [Buc06, Sch07].

Einwachsen des Knochens im Tierversuch

Für ein zuverlässiges Einwachsen des Knochens ist es notwendig, dass die interkonnektierenden Porenkanäle einen Mindestdurchmesser um 100 µm aufweisen. Diese Randbedingung war erst bei Platzhalteranteilen von ≥ 60 Vol. % erfüllt. Ergebnisse der Porengrößenanalyse mittels Hg-Porosimetrie sind in **Abbildung 4.44** gezeigt. Der d_{50} -Wert der Porenkanaldurchmesser liegt bei 60 Vol. % Platzhalter und einer Platzhalterfraktion von 355 – 500 µm im Bereich von 100-150 µm. Dieses Ergebnis wird durch die Arbeit von Singh bestätigt [Sin09].

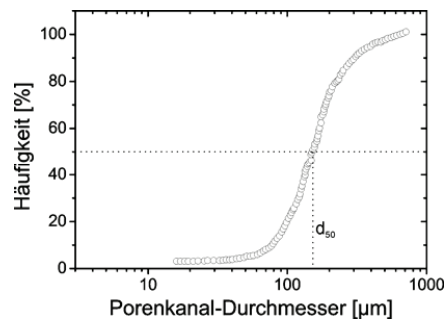


Abbildung 4.44: Hg-Porosimetrie von porösem Titan mit 60 Vol.% Platzhalter (Ti-TLS01-BS00-NaCl02-60, 1300°C, 3 h) [Köh09].

Das Einwachsenverhalten des Knochens in die offenporöse Titanstruktur wurde im Auftrag der Fa. Synthes an der McGill Universität, Montreal, Kanada durchgeführt [Ste05]. Nach 4 Wochen waren ca. 17 % des offenen Porenraums mit Knochensubstanz gefüllt. Nach 12 Wochen erhöhte sich der Wert auf 40 % (**Abbildung 4.45**). Die durch den Herstellungsprozess bedingte Anisotropie der Makroporen hatte keinen deutlichen Einfluss auf das Einwachsenverhalten

des Knochens. An einigen Proben wurden nach der Explantation Scherversuche durchgeführt, bei denen das mit Knochensubstanz durchwachsene Implantat aus dem Knochen herausgedrückt wurde. Nach 4 Wochen lag die Scherfestigkeit mit $21,4 \pm 8,2$ MPa bei etwa 40 % der Scherfestigkeit des kortikalen Knochens und erhöhte sich auf $28,6 \pm 5,1$ MPa (57 %) nach 12 Wochen. Dieses Ergebnis wurde als positiv bewertet, da bereits zu einem für Implantate frühen Zeitpunkt eine relativ hohe Belastbarkeit des Implantats erzielt wurde. Für den Patienten bedeutet dies eine Verkürzung der Rekonvaleszenzzeit, nach der das Implantat vollständig belastet werden kann.

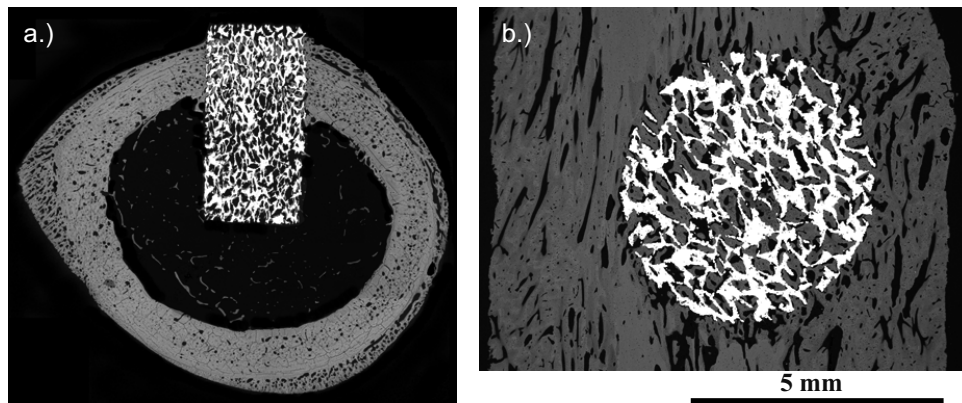


Abbildung 4.45: Tierversuch zur Bestimmung des Einwachsverhaltens des kortikalen Knochens in ein nach der Platzhaltermethode hergestelltes, poröses Titanimplantat (Porengröße 100 – 700 μm , Porosität 60 %). Entnahme der Probe nach 12 Wochen **a.)** transversaler Schnitt **b.)** longitudinaler Schnitt [Ste05].

Mechanische Eigenschaften im Vergleich zum menschlichen Knochen

Abbildung 4.46 zeigt die Spannungs-Dehnungskurven von porösen Titanformkörpern unter Druckbelastung in Abhängigkeit von der Porengröße im Vergleich zu kortikalem und spongiosen Knochen [Gib97]. Der kortikale Knochen zeigt unter Druckbelastung ein relativ sprödes Verhalten, während der spongiöse Knochen eine große Stauchung bis zum Bruch zulässt. Im Gegensatz dazu zeigt Titan bei einer Porosität von ca. 60 % ein Verformungsverhalten, das ziemlich genau zwischen den Eigenschaften der beiden Knochenarten liegt.

Ein Vergleich mit **Abbildung 4.35** zeigt, dass je nach Bedarf durch eine Variierung des Platzhaltergehalts die mechanischen Eigenschaften des porösen Titans in guter Näherung sowohl an den kortikalen als auch an den spongiosen Knochen angepasst werden können. Bei niedrigen Porositäten ist aber zu beachten, dass die für das Einwachsen des Knochens notwendige offene Porosität teilweise verloren geht. Für die biomedizinische Anwendung sollte zusätzlich beachtet werden, dass hochporöse Implantate in der Regel nicht über die 0,2 % Stauchgrenze $\sigma_{d0,2}$ belastet werden, um eine irreversible Schädigung des Implantats zu vermeiden. Bei Verformungen dieser Größenordnung wurde sowohl bei statischen als auch dynamischen Druckversuchen ein Abbrechen einzelner Partikel oder Sinterstege beobachtet, sofern die Proben nicht durch Funkenerosion bearbeitet waren. Bei hohen Porositäten ≥ 70 Vol. % ist zu beachten, dass der Werkstoff zwar eine knochenähnliche Elastizität aufweist, die mechanische Festigkeit aber so gering wird, dass eine Anwendung als Last tragendes Implantat in Frage gestellt ist. Bei der Herstellung von durchgehend porösen Implantaten stellt

deshalb in der klinischen Anwendung eine Porosität im Bereich von 60 – 65 % den besten Kompromiss dar [Imw07].

Ist die Eignung eines neuen Implantatwerkstoffs nach einer umfassenden Charakterisierung der mechanischen und biologischen Eigenschaften in Zellkultur- und Tierversuchen nachgewiesen, sind vor der Markteinführung klinische Studien am Menschen an speziell ausgewählten Patientengruppen notwendig. Hierbei ergibt sich zum ersten Mal eine belastbare Aussage über die Eignung des Implantatkonzepts unter realen Bedingungen. Aufgrund der unterschiedlichen Physiognomie des menschlichen Skeletts sind Abweichungen zu den Ergebnissen der Tierversuche möglich.

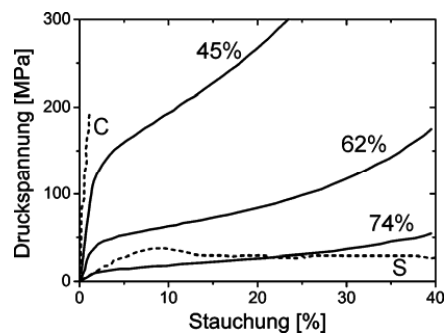


Abbildung 4.46: Statische Druckfestigkeit von porösem Titan in Abhängigkeit von der Porosität im Vergleich zum kortikalen („C“) und spongiösen („S“) Knochen, Belastung in Pressrichtung (Ti-GFE03, Platzhalter AHC03, Fraktion 355 – 500 μm , 60, 70 und 80 Vol. %, 1300°C, 3h, mechanische Eigenschaften des Knochens nach Gibson und Ashby) [Gib97, Sch07].

5. Bewertung und Schlussfolgerungen zur Pulvermetallurgie von porösem Titan

5.1 Herstellungsverfahren

Platzhaltermethode

Grundlage der Arbeit war die seit den 1950er Jahren für die Herstellung von metallischen Filtern bekannte Platzhaltermethode, bei der durch die Anwendung temporärer Platzhalter definierte Porositäten in pulvermetallurgischen Funktionsbauteilen aus Eisen-basierten Legierungen erzeugt wurden [Agt57]. Die Filter wiesen eine einfache, plattenförmige Geometrie auf und waren presstechnisch hergestellt. Die Platzhaltermethode wurde Ende der 1990er Jahre in Jülich aufgegriffen und auf Titan-basierte Werkstoffe übertragen [Bra00]. Die ersten in Jülich hergestellten hochporösen Titanstrukturen waren für den Leichtbau in mobilen Anwendungen bestimmt. Zu diesem Zeitpunkt war die Reduzierung der Sauerstoff- und Kohlenstoffaufnahme bei der Prozessführung ein wesentliches Entwicklungsziel. Diese Elemente werden als interstitiell gelöste Atome in das Titan-Gitter eingebaut und verfestigen den Werkstoff. Um eine starke Versprödung des Werkstoffs zu vermeiden, wurde zur Definition der maximal zulässigen Verunreinigungsgehalte die Norm ISO 5832-2, Titan grade 4 ($< 0,40$ Gew. % O, $< 0,10$ Gew. % C) herangezogen. Die Norm Titan grade 4 konnte erfüllt werden, wenn als Platzhalter Ammoniumhydrogencarbonat $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$ oder Harnstoff $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ eingesetzt wurden, die bereits für Eisen-basierte Legierungen aus der Literatur bekannt waren [Sko74, Kos83]. Die für die Verarbeitung von Titanpulvern notwendige Weiterentwicklung der Platzhaltermethode wurde durch zwei Patente des Forschungszentrums Jülich geschützt [Nel96, Buc97]. Im Rahmen eines Industrieprojekts mit der Fa. Synthes wurde 2001 die Idee aufgegriffen, den Stand der Technik für die Herstellung poröser Titan-Implantate zu nutzen. Motivation für die Arbeiten war die bekannte Tatsache, dass poröse metallische Implantate aufgrund des Einwachsens des Knochens in die Poren (sog. Osseointegration) eine verbesserte Fixierung des Implantats im Skelett erwarten lassen [Hah70, Hir71, Gal71, Nil73, Bob80, Bob80a]. Weiterhin bietet die Platzhaltermethode den Vorteil, dass die Porosität gezielt eingestellt werden kann. Auf diese Weise lässt sich der E-Modul des Implantats exakt an die Steifigkeit des Knochens anpassen, wodurch das Risiko der Knochenresorption durch Spannungsabschirmung (sog. Stress-shielding) deutlich minimiert wird [Rob76, Cam78]. Wesentliches Ziel des Industrieprojekts war die Entwicklung der Verfahrenstechnik zur endkonturnahen Formgebung von komplex geformten, hochporösen Titan-Implantaten. Nach Abschluss des Industrieprojekts im Jahr 2002 wurde das Themengebiet eigenständig am Institut weiterverfolgt. Die Zusammenfassung und Bewertung der erzielten Ergebnisse erfolgt im Anschluss.

Die Anwendung der Platzhaltermethode zur Herstellung hochporöser Titan- und Magnesium-Formkörper für biomedizinische Anwendungen wurde 2001 zeitgleich durch Wen et al. in der Literatur beschrieben [Wen01]. In den letzten Jahren wurde das Potential der Platzhaltermethode zunehmend von weiteren Forschergruppen erkannt und wird bis heute intensiv für biomedizinische Anwendungen untersucht [Li04, The04, Hsu07, Hon08, Doi09, Avi11, Bla11]. Die Platzhaltermethode kann mit vergleichsweise einfacher Anlagentechnik (Pulverpresse, Trockenschrank mit Abzug, Sinterofen) durchgeführt werden, so dass auch im universitären Umfeld viele Forschergruppen das Thema aufgegriffen haben [Ese07, Tun09, Niu09, Sin09, Sin10, Ye10, Ago11, Ese11, Tun11, Tun11a]. Der Fokus der Arbeiten der meisten Forschergruppen liegt auf einer umfassenden Untersuchung der mechanischen und biologischen Eigenschaften, die in der Regel an vergleichsweise einfachen Formkörpern (Quader- oder Zylindergeometrie) charakterisiert werden.

Formgebung durch mechanische Bearbeitung im gesinterten Zustand

Trotz der inzwischen recht großen Anzahl an Publikationen im Bereich der Platzhaltermethode zur Herstellung hochporösen Titans finden sich in der Literatur kaum Arbeiten, die sich mit der endkonturnahen Formgebung dieses Werkstoffs befassen. Beim Pressen von Titanpulver-Platzhalter-Mischungen bildet sich aufgrund der Duktilität der Titanpulver in Verbindung mit der Wandreibung in der Regel eine Presshaut, die einen Teil der oberflächennahen Poren verschließt. Wird die Presshaut nicht entfernt, ist das biomedizinische Anwendungspotential eingeschränkt. Eine mechanische Bearbeitung der hochporösen Titan-Formkörper nach dem Sintern zur Entfernung der Presshaut und zur Formgebung wird als kritisch bewertet. Beim mechanischen Bearbeiten der Formkörper z.B. durch Drehen oder Fräsen werden oberflächennahe Poren durch plastische Deformation der duktilen Sinterstege teilweise oder vollständig verschlossen [Bra03, Tut11]. Zusätzlich kommt es aufgrund des unterbrochenen Schnitts zu einem hohen Werkzeugverschleiß. Eine alternative Methode der Formgebung im gesinterten Zustand ist die Funkenerosion. Mit diesem Verfahren können maßhaltige und offenporöse Formkörper hergestellt werden, die sich hervorragend zur Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften eignen [Imw07]. Die Funkenerosion besitzt jedoch verfahrenstechnisch deutliche Einschränkungen, wenn komplexere Bauteilgeometrien gefordert sind. Zudem stellen mögliche Rückstände des Cu-haltigen Schneiddrahts in den oberflächennahen Poren (vgl. **Kapitel 4.1**) die Biokompatibilität in Frage.

Endkonturnahe Formgebung durch Grünbearbeitung

Um die obengenannten Nachteile zu umgehen, wurde in der vorliegenden Arbeit eine Verfahrenstechnik entwickelt, die eine endkonturnahe Formgebung komplex geformter Implantate unter Beibehaltung der offenen Porosität ermöglicht. Die Formgebung basiert auf der mechanischen Bearbeitung von Titanpulver-Platzhalter-Presskörpern im ungesinterten Zustand (sog. Grünzustand) vor der Entfernung des Platzhalters [Lap04]. Um eine gute Verpressbarkeit der Mischung zu gewährleisten, wurden als Ausgangswerkstoff kantige Titanpulver verwendet, die über den sog. HDH-Prozess (Hydrieren-Mahlen-Dehydrieren) hergestellt waren. Es konnte gezeigt werden, dass bei 300 – 400 MPa verdichtete Presskörper eine ausreichende Stabilität aufwiesen, um sie auf einer konventionellen Dreh- oder Fräsbank endkonturnah zu bearbeiten. Die Biegefestigkeit der Halbzeuge lag im Bereich von 3 – 5 MPa. [Lap05]. Bei der Formgebung konnte auf den Zusatz von Presshilfsmitteln oder Bindern verzichtet werden, da der Platzhalter beim Pressen deren Funktion übernahm (nachgewiesen bis zu Bauteilabmessungen \varnothing 60 mm, Höhe 25 mm). Auf diese Weise konnten im endgesinterten Bauteile Sauerstoff- und Kohlenstoffverunreinigungen erreicht werden, die die Norm Titan grade 4 ($< 0,4$ Gew. % O, $< 0,1$ Gew. % C) erfüllten. Bei einer Vergrößerung der Bauteilabmessungen ist jedoch aufgrund der begrenzten mechanischen Festigkeit der Presskörper der Einsatz von Bindern zu empfehlen, auch wenn dadurch höhere Verunreinigungsgehalte zu erwarten sind. Beim uniaxialen Pressen der Titanpulver-Platzhalter-Mischung in einer starren Matrize ist zu beachten, dass die Platzhalterpartikel nach dem Pressen eine Vorzugsorientierung senkrecht zur Pressrichtung aufweisen, die zu anisotropen Festigkeitseigenschaften im gesinterten Bauteil führt [Sch07, Imw07, Sch09, Sin10]. Die Anisotropie nimmt mit der Größe der Platzhalterpartikel zu. Erfolgt die Herstellung der Halbzeuge über das kalisostatische Pressen, wird die Anisotropie der mechanischen Eigenschaften deutlich reduziert [Sch07]. Die geringere Maßhaltigkeit kalisostatisch gepresster Halbzeuge erschwert jedoch die Einspannung bei der Grünbearbeitung. Ein innovativer Ansatz aus der Literatur ist das uniaxiale Vorverpressen von Halbzeugen bei vergleichsweise niedrigem Druck (100 MPa) mit einer anschließenden, kalisostatischen Nachverdichtung bei Pressdrücken bis 300 MPa [Tun09, Tun11]. Bei der Bauteilauslegung für die Grünbearbeitung ist die zu erwartende Sinterschwindung als Aufmaß zu berücksichtigen. Diese liegt in Abhängigkeit von der Partikelfraktion des Titanpulvers, des

Pressdrucks, des Platzhaltergehalts und der Sinterparameter in der Größenordnung von 8 – 14 %. Der Platzhalter wird vor der Sinterung durch eine Wärmebehandlung bei Temperaturen < 150°C über die Gasphase nahezu rückstandsfrei entfernt. Die Sinterung erfolgt anschließend bei Temperaturen im Bereich von 1200 – 1300°C (übliche Haltezeit 3 h). Bei uniaxial gepressten Halbzeugen zeigte sich, dass die Schwindung in Pressrichtung (axiale Schwindung) vom Platzhaltergehalt abhängig war, während die Schwindung senkrecht zur Pressrichtung (radiale Schwindung) keine Abhängigkeit vom Platzhaltergehalt aufwies. Dieses Schwindungsverhalten ermöglichte das verzugsfreie Sintern von Bauteilen mit stufenweiser Gradierung der Porosität [Lap04]. Das Potential der Formgebung durch Grünbearbeitung wurde in der vorliegenden Arbeit am Beispiel einer Schale für die Hüftendoprothetik sowie eines Wirbelsäulenimplantats demonstriert. Beim Wirbelsäulenimplantat wurde die Möglichkeit der stufenweisen Gradierung der Porosität an einer realen Bauteilgeometrie nachgewiesen. Der Bereich mit geringerer Porosität erhöht die Stabilität des Implantats bei der Handhabung. Als weiterer Prototyp wurde ein Zahnimplantat mit poröser Außenbeschichtung hergestellt, dass die in der Norm ISO 14801 geforderte Ermüdungsfestigkeit erfüllte [Sch07, Sch09]. Das Verfahren der Grünbearbeitung von Metallpulver-Platzhalter-Presskörpern wurde 2002 zum Patent angemeldet und besitzt inzwischen weltweiten Patentschutz [Bra02b]. Die Technologie wurde 2003 an die Fa. Synthes lizenziert, die damit 2007 ein in der Porosität gradiertes Wirbelsäulenimplantat zum Ersatz degenerierter Bandscheiben auf den Markt gebracht hat [Syn07, Imw07].

Endkonturnahe Formgebung durch Zwei-Komponenten-Spritzguss

Ein relativ neues Formgebungsverfahren im Bereich der Pulvermetallurgie ist der Zwei-Komponenten-Spritzguss (Two-Component-Injection-Moulding 2C-MIM). In den letzten Jahren wurden eine Reihe von Arbeiten veröffentlicht, die das Potential der Technologie zeigen an Prototypen zeigen, die unterschiedliche metallische Legierungen [Alc99, Hea03] oder metallische und keramische Werkstoffe [Bau07] in einem Bauteil kombinieren. In gleicher Weise besitzt der Zwei-Komponenten-Spritzguss ein großes Potential für die endkonturnahe Herstellung von Funktionsbauteilen mit einer stufenweisen Gradierung der Porosität. Dieser innovative Ansatz wurde in der vorliegenden Arbeit aufgegriffen. Auch in diesem Fall wurde die Porosität über einen geeigneten Platzhalter eingestellt. Bisher findet sich in der Literatur nur eine vergleichbare Studie, die nicht auf einer biomedizinischen Anwendung beruhte [Nis05]. Als Bauteil zur Demonstration der Machbarkeit wurde das Wirbelsäulenimplantat der Fa. Synthes ausgewählt und ein entsprechendes Werkzeug gefertigt. Im Werkzeug befindet sich ein automatisierter Schieber, der nacheinander zwei Kavitäten öffnet. In diese wurden zwei Spritzgussmassen injiziert, die sich in ihren Platzhalteranteilen unterschieden. Als Ausgangswerkstoff diente in beiden Fällen ein gasverdüstes Titanpulver mit sphärischer Partikelform, das eine gute Fließfähigkeit zeigte. Beim Metallpulver-Spritzguss treten Temperaturen und Drücke auf, bei denen sich die beiden etablierten Platzhalterwerkstoffe Ammoniumhydrogenkarbonat und Harnstoff bereits zersetzen. Als alternativer Platzhalterwerkstoff wurde deshalb das Salz NaCl verwendet, das in der gewünschten Partikelfraktion 300 – 600 µm kommerziell erhältlich war und aufgrund der mechanischen Stabilität und des hohen Schmelzpunkts ($T_m = 801^\circ\text{C}$) die Feedstockaufbereitung und den Spritzgussprozess ohne Schädigung überstand. Der Platzhalter wurde bei der Entbinderung in einem separaten Schritt in einem Wasserbad rückstandsfrei herausgelöst. Die Kombination des Metallpulver-Spritzgusses mit Platzhaltern wurde 2002 zum Patent angemeldet und besitzt inzwischen weltweiten Patentschutz [Nel02]. Beim Zwei-Komponenten-Spritzguss mit Platzhaltern ist zu beachten, dass die Anlage nicht für die Verarbeitung der groben Platzhalterpartikelgröße ausgelegt ist und so ein erhöhtes Risiko des Verblockens der Anlage besteht. Da dieses Phänomen bei Anwendung des langjährig am Institut verwendeten Bindersystems [Dro93, Fue94] vermehrt auftrat, wurde in der Arbeit von Cysne ein neues Bindersystem entwickelt, dessen

Hauptkomponenten Paraffin, Polyethylen und Stearinsäure waren [Cys11]. Dieses Bindersystem zeichnete sich durch eine deutlich erhöhte Viskosität aus, die ein Abscheren des Binders vom Metallpulver beim Spritzgussprozess zuverlässig vermied. Weiterhin musste für den Einsatz der Platzhalterwerkstoffe der Feststoffgehalt der Spritzgussmasse deutlich erhöht werden. Diese Notwendigkeit ergab sich aus der bimodalen Partikelverteilung der Titanpulver-Platzhalter-Mischung. Prototypen des Wirbelsäulenimplantats wurden erfolgreich gespritzt, entbindert, entsalzt und gesintert. In den bisher realisierten Implantat-Prototypen wurde im porösen Bereich eine Makroporosität von ca. 50 Vol. % erreicht. Der Verunreinigungsgehalt der Bauteile erfüllte nach dem Sintern die Norm ISO 5832-2 Titan grade 3 ($< 0,35$ Gew. % O, $< 0,10$ Gew. % C).

Zurzeit besteht noch folgender Optimierungsbedarf. An der Grenzfläche der beiden Spritzgussmassen wurde bei allen Implantat-Prototypen unabhängig von den Verfahrensparametern an einer Stelle eine schlechte Anbindung der makroporösen Struktur an den dichteren Bereich gefunden. Als wesentliche Ursache hierfür wurde die falsche Positionierung des Einspritzkanals im Spritzgusswerkzeug identifiziert, die eine konstruktive Änderung des Werkzeugs erfordert. Weiterer Optimierungsbedarf besteht derzeit auch in der Erhöhung des Platzhaltergehalts auf 65 - 70 Vol. %. Erst bei diesen Platzhaltergehalten kann in den porösen Bereichen eine für die Osseointegration ausreichende Interkonnektivität der Poren sichergestellt werden [Imw07, Köh09]. Um dieses Ziel zu erreichen, ist eine weitere, auf den jeweiligen Platzhalteranteil abgestimmte Optimierung der Binderzusammensetzung und des Feststoffgehalts notwendig. Eine ebenfalls noch nicht zufriedenstellend gelöste Fragestellung ist der erreichte Grad der offenen Porosität an der Bauteiloberfläche. Nach dem Spritzgussprozess verschließt häufig eine dünne Lage Titanpulver-Partikel einen Teil der oberflächennahen Poren. Zur Vermeidung des Effekts wird derzeit versucht, die Implantate mit erhöhtem Platzhalteranteil und weiter optimierten Spritzparametern herzustellen.

Der hergestellte Prototyp des Wirbelsäulenimplantats deutet das Potential des Zwei-Komponenten-Spritzgusses für die Herstellung von Bauteilen mit gradierter Porosität an. Die mögliche Umsetzung der Technologie im industriellen Maßstab hängt aber wesentlich vom Erfolg der genannten, noch ausstehenden Optimierungsschritte ab. Grundsätzlich bietet der Prozess des Zwei-Komponenten-Spritzguss aus industrieller Sicht Vorteile gegenüber der Grünbearbeitung, wenn Implantatserien in großen Stückzahlen gefertigt werden sollen. Unter ökonomischen Aspekten wird der MIM-Prozess in der Fachliteratur gegenüber anderen Formgebungsprozessen als vorteilhaft diskutiert, wenn die Bauteilgeometrie eine hohe Komplexität besitzt, die Bauteildimension relativ klein ist (typische Bauteilgewichte < 60 g) und Stückzahlen ab ca. 2000 Bauteile pro Batch gefordert sind [Ger97, Epm04]. Grundsätzlich treffen diese Randbedingungen für viele Implantatgeometrien zu. Es ist jedoch zu beachten, dass der MIM-Prozess bisher bei vielen Firmen nur unzureichend bekannt ist und häufig in Konkurrenz zu etablierten Verfahrenstechniken steht. Um eine neue Technologie im Unternehmen einzuführen, die zudem noch relativ große Investitionen für Spritzguss-Anlage, Entbinderungseinheit und Sintertechnik erfordert, müssen deutliche ökonomische Vorteile erkennbar sein. Der MIM-Prozess besitzt dieses Potential, für die industrielle Umsetzung ist jedoch für jede spezifische Bauteilgeometrie eine detaillierte Abwägung der Vorteile und Risiken erforderlich.

5.2 Wissenschaftliche Ergebnisse

Mechanische Eigenschaften

Statische Druckversuche

Die mechanischen Eigenschaften hochporöser Titan-Formkörper wurden an Zylindern unter statischer und dynamischer Druckbelastung charakterisiert. Wird ein hochporöser metallischer Formkörper im Druckversuch belastet, ergeben sich drei wesentliche Bereiche [Gib97, Ban01]:

- Linear elastischer Bereich
- Plateau
- Verdichtung

Für die Implantatanwendung ist vor allem der linear elastische Bereich von Interesse. Durch eine Variation des Platzhaltergehalts kann die Porosität in weiten Grenzen variiert und so der Elastizitätsmodul definiert eingestellt werden [Bra04, Imw07, Sin10]. Dies ist für Implantate von großem Interesse, da ein an den Knochen angepasster Elastizitätsmodul das Risiko der Spannungsabschirmung (sog. Stress-shielding) deutlich minimiert [Rob76, Cam78].

Schmelzmetallurgisch hergestelltes, dichtes Titan mit einem Verunreinigungsgehalt Titan grade 4 ($< 0,4$ Gew. % O, $< 0,1$ Gew. % C) weist nach ASTM F67-89 im Druckversuch einen Elastizitätsmodul von 110 GPa und eine 0,2 % Dehngrenze von 650 MPa auf. Bei der Implantatanwendung sollten Belastungen oberhalb der 0,2 % Dehngrenze vermieden werden, da plastische Verformungen des Implantats unerwünscht sind. Durch die Einführung der Porosität bei pulvermetallurgisch hergestellten Titan-Formkörpern konnte der Elastizitätsmodul definiert abgesenkt werden [Bra04, Sch07, Sch09, Köh09]. Bei Porositäten von 45, 60 und 75 Vol. % verringerte sich der Elastizitätsmodul zu 8,5, 3,0 und 0,7 GPa. Dieses Ergebnis zeigt, dass die Implantate ab einer Porosität von etwa 60 Vol. % die Steifigkeit des spongiösen Knochens nahezu ideal annähern. Dieser besitzt je nach Dichte der Knochenstege einen Elastizitätsmodul in Bereich von 0,1 – 3,0 GPa [Gib97]. Es ist jedoch zu beachten, dass die mechanische Festigkeit des hochporösen Titans mit der Porosität ebenfalls deutlich abnimmt. Bei den obengenannten Porositäten ergab sich eine 0,2 % Dehngrenze von 107, 50 und 9,1 MPa. Wie bereits erwähnt, kommt es bei den uniaxial gepressten Titan-Formkörpern zu einer Vorzugsorientierung der Platzhalterpartikel, die mit einer Anisotropie der mechanischen Eigenschaften verbunden ist. An mit 60 Vol. % Platzhalter hergestellten Probenkörpern wurde bei Belastung senkrecht zur Pressrichtung ein um ca. 50 % erhöhter Elastizitätsmodul sowie eine um etwa 30 % erhöhte 0,2 % Dehngrenze im Vergleich zu in Pressrichtung belasteten Probenkörpern nachgewiesen [Sch07].

Die Abhängigkeit des Elastizitätsmoduls und der 0,2 % Dehngrenze von der Porosität an über die Platzhaltermethode hergestellten Titan-Formkörpern wurde in der Literatur von verschiedenen Autoren untersucht [Wen02, Imw07, Tun09, Sin10, Ago11, Ese11]. **Abbildung 5.1** fasst ausgewählte Ergebnisse aus der Literatur zusammen. Die Abweichungen zwischen den einzelnen Autoren ergeben sich durch Unterschiede hinsichtlich der Partikelfraktion der Ausgangspulver, Sinterbedingungen und Verunreinigungsgehalten.

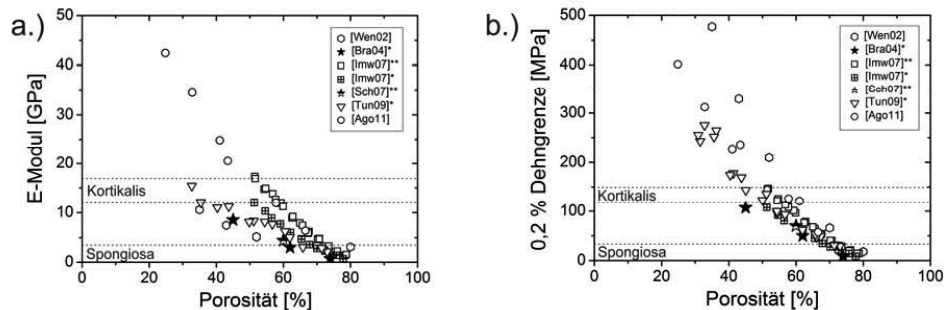


Abbildung 5.1: Elastizitätsmodul und 0,2% Dehngrenze hochporöser Titanformkörper in Abhängigkeit von der Porosität **a.)** Elastizitätsmodul **b.)** 0,2 % Dehngrenze Porosität (* Belastung in Pressrichtung, ** Belastung senkrecht zur Pressrichtung).

Der Vollständigkeit halber wurden die hochporösen Titan-Formkörper in der vorliegenden Arbeit auch im Plateau-Bereich bis zu einer maximalen Stauchung von 50 % getestet. Das Verformungsplateau war mit zunehmender Porosität immer deutlicher ausgeprägt. Die Verdichtung der porösen Struktur setzte bei einer Stauchung von etwa 30 % ein. Im Vergleich zu anderen hochporösen Metallformkörpern wie z.B. Aluminium-Schäumen [Ban01] fielen der sehr gleichmäßige Kurvenverlauf sowie die geringe Streuung der Messwerte bei mit gleichen Parametern hergestellten Proben auf. Eine in-situ Untersuchung des Verformungsverhaltens im Rasterelektronenmikroskop zeigte bereits bei Stauchungen im Bereich von einigen Prozent einen Bruch der Sinterstege ausgehend von den Bereichen mit den geringsten Wandstärken. Mit zunehmender Verformung schoben sich die verbleibenden Enden der Sinterstege ineinander, bis sich die gegenüberliegenden Porenwände berührten. Bei diesem Prozess überwiegen duktile Verformungsvorgänge, was den homogenen Kurvenverlauf und die geringen Abweichungen der Kurvenverläufe erklärt. Ab dem Zeitpunkt, bei dem die Porosität weitgehend entfernt ist und sich gegenüberliegende Porenwände berühren, ist für die weitere Stauchung der Probenkörper eine stark zunehmende Druckspannung erforderlich. Auf makroskopischer Ebene bauchen die Proben bei hohen Stauchungen tonnenförmig aus, ohne dass es an der Probenoberfläche zur Bildung von Bruchstücken kam. Dieser Befund unterstreicht den hohen Anteil duktiler Prozesse bei der Verformung. Die mittels Computertomographie erzielten Ergebnisse von Singh et al. bestätigen diese Beobachtung [Sin10]. Er zeigt, dass die Verformung hochporöser Titan-Formkörper mit dem Kollabieren großer, isolierter Poren einsetzt. Bevorzugt werden Poren verformt, die aufgrund des uniaxialen Pressens senkrecht zur Pressrichtung ausgerichtet sind. Die Verformung runder und kleinerer Poren erfolgt erst bei höheren Lasten. Die Verformung läuft statistisch verteilt über den gesamten Porenquerschnitt ab, was den gleichmäßigen Verlauf der Verformungskurven zusätzlich unterstützt. Das von Metallschäumen bekannte Versagen ganzer Porenlagen tritt erst bei sehr hohen Verformungsgraden auf und beeinflusst den Kurvenverlauf deutlich weniger als bei konventionellen Metallschäumen.

Dynamische Druckversuche

Neben statischen Druckversuchen wurden in der vorliegenden Arbeit auch dynamische Ermüdungsversuche bei verschiedenen Spannungsniveaus unterhalb der 0,2 % Dehngrenze durchgeführt [Sch07, Sch09]. Die Proben hatten eine Porosität von 60 Vol. %. Es erfolgten jeweils 4 Millionen Lastzyklen mit einer Frequenz von 50 Hz. Bis zu einer Druckspannung

von ca. 20 MPa zeigten die Proben keine bleibende Verformung, so dass dieser Wert als eine Art Dauerfestigkeit angesehen werden kann. Für eine statistische Absicherung wurden jedoch zu wenige Proben getestet. Bei der höchsten aufgebrachten Last von 43 MPa (87,5 % der 0,2 % Dehngrenze) zeigten die Proben eine bleibende Verformung von ca. 0,3 %, die aus biomedizinischer Sicht als noch unkritisch eingestuft wurde. Ein sehr positives Ergebnis der dynamischen Druckversuche war, dass während der Versuche weder Bruchstücke der Sinterstege noch abgeplatzte Pulverpartikel auftraten. Dieser Sachverhalt galt jedoch nur für die über die Grünbearbeitung hergestellten Probenkörper. Im Fall der funkenenerodierten Proben wurden nach dem Test vereinzelte Bruchstücke beobachtet, die einen erhöhten Gehalt an Zn und Cu aufwiesen und als Rückstände des Funkenerosionsprozesses identifiziert wurden. Der Nachweis der Vermeidung abgeplatzter Partikeln oder Bruchstücken bei dynamischer Belastung ist eines der wesentlichen Kriterien für die klinische Eignung hochporöser Implantatwerkstoffe [Imw05]. In der Literatur finden sich trotz der inzwischen großen Anzahl an Veröffentlichungen zur Anwendung der Platzhaltermethode für biomedizinische Implantate wenige Aussagen zum Werkstoffverhalten unter dynamischer Belastung. Lediglich Imwinkelried führte einen vergleichbaren Test durch und ermittelte im dynamischen Druckversuch nach 6 Millionen Lastzyklen eine Ermüdungsgrenze im Bereich von 40 – 50 MPa [Imw07].

Dynamische Biegeversuche an porös beschichteten Zahnimplantaten

Implantate mit einer durchgehenden Porosität sind nur bedingt geeignet, wenn sie in der Anwendung auf Biegung oder Torsion belastet werden. Dieser Belastungsfall liegt z.B. bei Zahnimplantaten vor. Als alternative Lösung stellt eine poröse Beschichtung auf einem dichten Implantatkern einen guten Kompromiss dar, um sowohl eine ausreichende Festigkeit als auch einen angepassten E-Modul zu erreichen. In der Arbeit von Schiefer wurden entsprechende Beschichtungen entwickelt und charakterisiert [Sch07]. Ein direktes Aufsintern einer porösen Titanschicht auf einem dichten Titankern nach dem Prinzip der Platzhaltermethode erwies sich als kritisch, da die bei dieser Methode üblichen Sintertemperaturen (1200 – 1300°C) zu einem starken Grobkornwachstum des dichten Kerns führten, was die mechanische Festigkeit um ca. 25 % herabsetzte und die Maßhaltigkeit beeinträchtigte. Ähnliche Festigkeitsverluste werden in der Literatur auch beim Aufsintern von Beschichtungen aus groben Pulverpartikeln beschrieben [Yue84, Koh90]. In der Arbeit von Schiefer wurde deshalb eine innovative Verbindungstechnik entwickelt, bei der ein konventionell hergestellter, kaltverfestigter Titankern mit einer porös beschichteten Hülse durch eine Steckverbindung kombiniert wurde [Sch07, Sch09]. Mit so hergestellten Zahnimplantat-Prototypen wurde die nach der ISO Norm 14801 geforderte Ermüdungsfestigkeit erreicht.

Bewertung der mechanischen Eigenschaften für die Implantatanwendung

Durchgehend poröse Titan-Strukturen eignen sich bevorzugt für druckbelastete Implantate wie z.B. das Wirbelsäulenimplantat zum Bandscheibenersatz oder die Schale des Hüftimplantats. Bei der Druckbelastung geht die Integrität des Implantats auch dann nicht verloren, wenn im ungünstigen Fall eine Belastung bis in den plastischen Bereich erfolgt. Im Gegensatz dazu ist die Betriebssicherheit durchgehend poröser Implantate bei Torsions- oder Zugbelastung deutlich verringert [Imw07]. Für diese Anwendungsfälle sind poröse Beschichtungen auf konventionell hergestellten Implantaten eine auf dem Markt etablierte Lösung. Beispiele hierfür werden in **Kapitel 5.3** diskutiert.

Eignung als Implantatwerkstoff

Zur Beurteilung eines neuen Implantatwerkstoffs aus biomedizinischer Sicht werden in der Regel in vitro sowie in vivo Versuche durchgeführt. Bei den in vitro Versuchen werden ge-

eignete Zellen bei 37°C in einer Nährlösung auf der Werkstoffoberfläche kultiviert und ihre Überlebensrate bzw. Zellvermehrung nach definierten Zeiträumen analysiert. Bei den in vivo Versuchen handelt es sich um Tierversuche z.B. an Schafen oder Hunden, bei denen der Implantatwerkstoff in den Knochen des Tieres eingebracht und die Reaktion des Knochengewebes auf den Implantatwerkstoff nach definierten Zeiträumen durch histologische Nachuntersuchungen beurteilt wird. Zeigt sich ein neuer Implantatwerkstoff in diesen Tests als geeignet, folgen vor einer möglichen Markteinführung erste klinische Studien am Menschen, die an ausgewählten Patientengruppen durchgeführt werden.

Zellkulturversuche (in vitro)

Im Rahmen dieser Arbeit wurden am Klinikum Bergmannsheil der Ruhr-Universität Bochum humane mesenchymale Stammzellen (human mesenchymal stem cell hMSC) auf einer über die Grünbearbeitung hergestellten, 60 % porösen Titanprobe kultiviert. Mesenchymale Stammzellen sind die Vorstufe einer Reihe von Zellarten und können u.a. zu Knochenzellen (sog. Osteoblasten) differenzieren. Nach 20 Tagen konnte eine deutliche Vermehrung der Stammzellen auf der Werkstoffoberfläche nachgewiesen werden, was die gute Biokompatibilität des Werkstoffs andeutet. Die Ergebnisse werden durch entsprechende Zellkulturstudien in der Literatur bestätigt, die an dem von der Fa. Synthes auf dem Markt eingeführten Werkstoff (Produktbezeichnung „Open Porous Titanium OptiniumTM“) durchgeführt wurden. In der Studie von Müller et al. [Mül06] zeigte sich, dass sich von Patienten entnommene Knochenzellen auf der Oberfläche der porösen Titan-Struktur vermehren und die Poren überdecken, wenn die Besiedlung unter statischen Bedingungen erfolgt. Eine Ausbreitung und Vermehrung der Zellen auch innerhalb der Poren wurde nur dann beobachtet, wenn die poröse Struktur mit der Perfusionslösung durchströmt wurde (optimale Strömungsgeschwindigkeit 0,15 mm/min). Perfusionsversuche nähern die realen Bedingungen im menschlichen Körper besser an als statische Zellkulturversuche. In der Arbeit von Blanco et al. [Bla11] wurde eine in vitro Studie mit mesenchymalen Stammzellen durchgeführt. Hierbei wurde die Eignung von porösem Titan (OptiniumTM von Synthes) und porösem Tantal (Trabecular MetalTM von Zimmer) miteinander verglichen. Auf beiden Werkstoffen wurde eine verbesserte Zellviabilität im Vergleich zur Kontrollmessung ohne Implantatwerkstoff beobachtet. Die Stammzellen behielten ihre biologischen Eigenschaften inklusive der Möglichkeit zur Differenzierung. Ein signifikanter Unterschied zwischen beiden Werkstoffen wurde nicht beobachtet. Die Ergebnisse der obengenannten Studien zeigen die gute Biokompatibilität des hochporösen Titans.

Tierversuche (in vivo)

Das Einwachsverhalten des Knochens in Titan-Zylinder (D = 5mm, H = 10 mm) mit einer Porosität von 60 – 65 % und einer Porengröße im Bereich von 100 – 500 µm wurde im Auftrag der Fa. Synthes durch Steffen et al. untersucht [Ste05]. Die Zylinder waren entweder über die Grünbearbeitung oder über Funkenerosion hergestellt. Die Versuche wurden an Hunden durchgeführt, wobei eine klinisch etablierte Untersuchungsmethode zur Anwendung kam [Bob80b]. Das Einwachsverhalten wurde nach 4 und 12 Wochen histologisch untersucht. Nach 4 Wochen waren durchschnittlich 17 % der Poren mit Knochensubstanz gefüllt. Nach 12 Wochen stieg der Wert auf 40 % an und das Implantat war vollständig mit Knochen durchwachsen. Zusätzlich wurde die Scherspannung ermittelt, die benötigt wird, um das Implantat aus dem Knochen auszustoßen. Diese lag nach 4 Wochen bei 40 % der Festigkeit des kortikalen Knochens ($\sigma = 48,4 \pm 7,3$ MPa), die ebenfalls in dieser Studie ermittelt wurde. Nach 12 Wochen erreichte die Scherspannung mit 57 % der Festigkeit des kortikalen Knochens ihren Maximalwert. Die Ergebnisse deuten auf eine hohe Primärstabilität des Implantats bereits kurz nach der Operation hin, was aus Patientensicht positiv zu bewerten ist, da die Rehabilitationszeit verkürzt wird. Ein direkter Einfluss der Herstellungsmethode des Titan-

Zylinders (Grünbearbeitung vs. Funkenerosion) auf die biologische Verträglichkeit wurde nicht beobachtet.

Die Studie zeigt das große Potential der über die Platzhaltermethode hergestellten, hochporösen Titan-Implantate für biomedizinische Anwendungen. Der Nachweis der Biokompatibilität war nicht unerwartet, da für die Herstellung der Implantate reines Titanpulver verwendet wurde und die Verunreinigungsgehalte auch nach der Prozessführung noch im Rahmen der Norm „Titan grade 4“ lagen. Der Werkstoff Titan ist aufgrund der auf der Oberfläche durch spontane Passivierung gebildeten TiO_2 -Schicht für seine herausragende Biokompatibilität bekannt [Wil81, Win02, Bre03]. Diese Schicht wird auch bei der pulvermetallurgischen Prozessführung gebildet. Für eine endgültige Beurteilung des Potentials der Platzhaltermethode sind aber klinische Langzeitstudien realer Implantate am Menschen erforderlich, deren Ergebnis neben der Biokompatibilität auch von der gewählten Implantatgeometrie und der Operationstechnik beeinflusst wird. Hierzu gibt es bis jetzt keine veröffentlichten Studien in referierten Zeitschriften.

Potential von hochporösem Titan als Implantatwerkstoff

Am 22. Juli 2011 wurde am Forschungszentrum Jülich eine Diskussionsrunde durchgeführt, in der der in der Arbeit erreichte Stand der Technik aus biomedizinischer und werkstoffwissenschaftlicher Sicht durch hochqualifizierte Kollegen aus beiden Fachdisziplinen bewertet wurde. Die wesentlichen Ergebnisse der Diskussion werden im Folgenden zusammengefasst.

- Generell besteht derzeit aus biomedizinischer Sicht ein großes und weiter wachsendes Interesse an porösen metallischen Strukturen, die in erster Linie für eine bessere Verankerung künstlicher Gelenke oder Zähne im Knochen sowie als Knochenersatz eingesetzt werden. Auch poröse Wirbelsäulenimplantate (sog. Cages), die als Abstandhalter bei Komplett-Ersatz defekter Bandscheiben eingesetzt werden, gewinnen zunehmend an Bedeutung [Ohn11]. Im Idealfall durchwächst der Knochen das gesamte Implantat und bildet so eine knöcherne Brücke zwischen benachbarten Wirbelkörpern. Auf diese Weise wird eine langzeitstabile Fixierung erreicht.
- Die Porengröße wird bei den meisten kommerziellen Implantaten im Bereich 200 – 600 μm eingestellt, es gibt jedoch zurzeit keine übereinstimmende Expertenmeinung, welche Porengröße für die rasche Primärstabilisierung eines Implantats bevorzugt ist [Tin11]. Diese Aussage wird durch van Langelaan in seinem Vortrag auf der EURO-PM 2011 unterstützt [Lan11]. Er berichtete, dass der Knochen in der klinischen Praxis in nahezu jede bereitgestellte Porosität einwächst. Eine ähnliche Aussage findet sich auch in der Literatur. Itälä et al. weisen in ihrer Tierstudie die Osseointegration in poröse Titanoberflächen mit Porengrößen $< 100 \mu\text{m}$ nach. [Itä01]. Auch bei plasmagespritzten Oberflächenschichten, die in der Regel definierte Rauigkeiten und bevorzugt geschlossene Poren aufweisen, wird eine rasche Primärstabilisierung nach der Operation erreicht. Aus Sicht von van Langelaan ist die Anpassung des E-Moduls an den Knochen die wesentliche kritischere Größe, die über die Langzeitstabilität eines Implantats entscheidet [Lan11].
- Es besteht Einigkeit, dass eine offene Porosität an der Implantatoberfläche die rasche und gute Verankerung eines Implantats im Knochen fördert. Dieser Vorteil kann sich jedoch in einen Nachteil umwandeln, wenn das Implantat aufgrund von Bakterienbefall, Entzündungen oder Verschleiß ausgetauscht werden muss. In diesem Fall muss bei der Revision ein Teil des umgebenden Knochens mit entnommen werden, so dass für die Befestigung des Folgeimplantats weniger Knochensubstanz zur Verfügung steht als bei konventionell verankerten Implantaten. Aus diesem Grund merkte Tingart an [Tin11], dass für die primäre Versorgung des Patienten bevorzugt konventionelle

Verankerungen (Knochenzement, Schrauben, selbstschneidende Implantate) eingesetzt werden. Erst bei der zweiten oder dritten Revision sollten porös strukturierte Implantate in Betracht gezogen werden. Hierbei ist auch zu beachten, dass konventionell fixierte Gelenkimplantate in der Regel unmittelbar nach der Operation belastet werden können. Bei porösen Implantaten muss mit der maximalen Belastung mehrere Wochen gewartet werden, bis die Osseointegration ausreichend fortgeschritten ist. Dies bedeutet für den Patienten eine längere Rekonvaleszenz.

- In Bezug auf die Platzhaltermethode sehen die Orthopäden das größte Anwendungspotential im Bereich der obengenannten Wirbelsäulenimplantate. Die Oberflächenbeschaffenheit des PlivioPoreTM-Implantats der Firma Synthes wurde gegenüber dem am Markt führenden Tantal-Implantat der Firma Zimmer (Trabecular MetalTM) als vorteilhaft diskutiert [Ohn11]. Die aufgrund der Grünbearbeitung und der kleineren Porengröße glattere Oberfläche erniedrigt das Risiko, dass bei der Positionierung des Implantats bei der Operation Nervenstränge geschädigt werden. Auf diese Weise kann der Zugang zum Wirbelkörper kleiner ausgeführt werden. Allerdings wird diese Aussage durch die später in **Tabelle 5.2** gezeigten Rauigkeitswerte nicht bestätigt.
- Die durchgehende Porosität des Hüftschalen-Prototyps wurde als eher ungünstig eingestuft, da sich das für die Aufnahme der Hüftkugel notwendige Gleitlager aus Polyethylen bei der natürlichen Belastung im Bewegungsablauf tief in die poröse Struktur eindrücken würde [Wer11]. Als konstruktive Alternativlösung für das Hüftimplantat wurde eine dichte, glatte Innenschale, die als Stützstruktur für die Polyethylenbeschichtung dient, und eine über die Platzhaltermethode porös strukturierte Außenbeschichtung vorgeschlagen.
- Auch wenn zurzeit eine Reihe von Zahnimplantaten mit poröser Außenbeschichtung auf dem Markt erhältlich sind [Syb08, Zim10], wurden diese eher als Marketing-Ideen eingestuft [Fis11]. Poröse Zahnimplantate unterliegen einem hohen Risiko der Bakterieninfektion aus dem Mundraum, speziell wenn sich das Zahnfleisch des Patienten im Bereich des Zahnimplantats mit der Zeit zurückzieht. Gelangen die Bakterien in die poröse Struktur, besteht als einziger Ausweg eine komplette Revision des Implantats. Hierbei muss ein Verlust der im Kieferbereich ohnehin relativ geringen Knochensubstanz in Kauf genommen werden. Nach Einschätzung von Fischer decken die auf dem Markt etablierten, selbstschneidenden Schraubenimplantate das Anforderungsprofil besser ab. Hierbei ist der Werkstoff Titan anderen Werkstoffen (Zirkonoxidkeramik, CoCr-Legierungen) vorzuziehen, da der E-Modul besser an den Knochen angepasst ist. Ein weiterer wesentlicher Vorteil der Schraubenimplantate ist die direkte Belastung nach der Operation, die die Einheilungszeit für den Patienten deutlich verkürzt.

Zusammengefasst besitzen poröse Titan-Werkstoffe das größte Anwendungspotential als Wirbelsäulen-Implantate für den kompletten Bandscheibenersatz. Da hier bisher noch keine optimale Lösung existiert, empfiehlt Ohnesorge, das Thema der pulvermetallurgischen Herstellung hochporöser Implantatwerkstoffe auch in Zukunft weiterzuverfolgen [Ohn11].

5.3 Vermarktungspotentiale

Nachweis der industriellen Umsetzbarkeit der Platzhaltermethode

Wie bereits dargestellt, wurde die Methode der Grünbearbeitung von Titanpulver-Platzhalter-Presskörpern zur endkonturnahen Formgebung von porösen Knochenimplantaten im Rahmen eines von der Firma Synthes beauftragten Industrieprojekts entwickelt. Die wesentlichen Verfahrensschritte der Grünbearbeitung wurden durch das Forschungszentrum Jülich patentiert

[Bra02b]. 2003 wurde das Know-How an die Firma Synthes lizenziert, die 2007 ein nach der Methode hergestelltes Wirbelsäulenimplantat unter dem Handelsnamen PlivioPore™ auf den Markt gebracht hat [Syn07, Syn07a, Imw07]. Das Implantat dient als Abstandshalter zwischen benachbarten Wirbelkörpern, wenn die Bandscheibe komplett entnommen werden muss. Eine Besonderheit des Implantats ist eine stufenweise Gradierung der Porosität, die durch eine zweilagige Befüllung der Pressform erreicht wird. Ein Bereich mit geringer Porosität (ca. 20 %) erhöht die Stabilität des Implantats bei der Operation. Diese wird benötigt, wenn das im Querschnitt rechteckige Implantat bei der Operation durch ein spezielles Werkzeug um 100° gedreht wird [Syn07a]. Nach der Drehung erfährt das Implantat eine permanente Druckspannung durch die angrenzenden Wirbelkörper. Auf diese Weise wird das Risiko einer Migration des Implantats nach der Operation verringert und der Anreiz für das Einwachsen des Knochens erhöht. Der hochporöse Bereich des Implantats mit einer Porosität von ca. 65 % sorgt für die rasche Primär-Stabilisierung des Implantats, wenn der Knochen der angrenzenden Wirbelkörper in die oberflächennahen Poren einwächst. Im Idealfall bildet sich nach mehreren Wochen eine knöcherne Brücke zwischen den Wirbelkörpern, wenn das Implantat komplett mit Knochensubstanz durchgewachsen ist. Das Wirbelsäulenimplantat ist in sieben unterschiedlichen Größen auf dem Markt erhältlich und weist die Eignung der Platzhaltermethode mit Grünbearbeitung für die industrielle Herstellung realer Implantate nach.

Das in dieser Arbeit ebenfalls entwickelte Verfahren des Metallpulver-Spritzgusses mit Platzhalterwerkstoffen besitzt ein ähnliches verfahrenstechnisches Potential für die Implantatherstellung wie die Grünbearbeitung. Speziell bei der Fertigung von großen Stückzahlen wird eine weitere Kosteneinsparung erwartet, da der Verfahrensschritt der mechanischen Bearbeitung entfällt. Zum gegenwärtigen Zeitpunkt ist aber eine Reihe von verfahrenstechnischen Fragestellungen noch nicht zufriedenstellend gelöst, so dass eine industrielle Umsetzung dieser Methode noch aussteht.

Einflussfaktoren für den kommerziellen Erfolg eines Implantatsystems

Der kommerzielle Erfolg eines neuen Implantatsystems wird durch eine Reihe von Faktoren beeinflusst, auf die der Entwickler der Verfahrenstechnik keinen Einfluss hat.

- Die Geometrie und Oberflächenstruktur des Implantats sowie die auf die jeweilige Implantatgeometrie angepasste Operationstechnik wird in der Regel durch den Implantathersteller nach Diskussion mit den behandelnden Ärzten vorgegeben. Häufig ist es schwierig, als Werkstoffingenieur ein klar definiertes Anforderungsprofil zu bekommen, nach dem eine neu entwickelte oder optimierte Verfahrenstechnik objektiv beurteilt werden kann. Grundsätzlich bietet die Pulvermetallurgie und hier speziell die Platzhaltermethode ein breites Spektrum an Möglichkeiten, um sowohl die Rauigkeit einer Implantatoberfläche als auch die Porosität eines Implantatwerkstoffs in weiten Bereichen gezielt einzustellen.
- Um einen neuen Implantatwerkstoff auf dem Markt zu etablieren, werden namhafte Ärzte benötigt, die die Operationstechnik für das neue Implantatsystem entwickeln und den klinischen Erfolg durch Veröffentlichungen in renommierten Fachzeitschriften dokumentieren. Bei Knochenimplantaten dauert es in der Regel Jahre bis Jahrzehnte bis statistisch belastbare Ergebnisse an einer ausreichenden Zahl von Patienten vorliegen. Im Fall des Wirbelsäulenimplantats der Fa. Synthes liegt die Markteinführung erst 5 Jahre zurück, so dass zum gegenwärtigen Zeitpunkt Aussagen zum Langzeiterfolg des Implantats bei den bisher behandelten Patienten kaum möglich sind.
- Für die Behandlung von degenerativen Bandscheibenerkrankungen gibt es bereits eine große Anzahl von alternativen Behandlungsmethoden und Implantatsystemen auf dem Markt. So vertreibt z.B. die Fa. Synthes auf dem amerikanischen Markt ein über den

Kunststoffspritzguss hergestelltes Wirbelsäulenimplantat für den Bandscheibenersatz aus Polyetheretherylketon PEEK (Produktname TraviosTM) [Syn07], das zudem über eine andere Operationstechnik (ausgehend vom Bauchraum) implantiert wird. Um das neue Wirbelsäulenimplantat PlivioPoreTM auf dem amerikanischen Markt zu etablieren, muss eine Zulassung bei der zuständigen amerikanischen Food and Drug Administration (FDA) beantragt, die Vorteile des neuen Implantatsystems unter Berücksichtigung der höheren Herstellungskosten herausgearbeitet und die behandelnden Ärzte in der neuen Operationstechnik (ausgehend vom Rücken, posteriore lumbale interkorporelle Fusion PLIF) geschult werden.

- Zum gegenwärtigen Zeitpunkt arbeiten nahezu alle auf dem Weltmarkt führenden Implantathersteller an eigenen Konzepten, mit denen metallische Implantate mit offenporösen Beschichtungen bzw. mit durchgehender Porosität endkonturnah hergestellt werden können. Die Vielzahl der Aktivitäten unterstreicht die große Bedeutung, die die biomedizinische Industrie porösen Implantaten derzeit beimisst. Im Folgenden werden die wesentlichen auf dem Markt eingeführten Konzepte zusammengefasst und der Stand der Technik dokumentiert.

Plasmagespritzte Titan- und CoCr-Beschichtungen: Über die gezielte Oberflächenmodifikation von Implantaten durch Plasmaspritzen wird seit Anfang der 1970er Jahre berichtet [Hah70]. Die Markteinführung einer plasmagespritzten Implantatbeschichtung durch die Fa. Biomet erfolgte 1981. Die Beschichtung ist bis heute unter dem Namen Porous Plasma Spray PPSTM erhältlich [Bio07] und wird auf dem Schaft von Gelenkimplantaten sowie als Beschichtung von Hüftschalen eingesetzt. Ein alternativer Anbieter ist die Fa. Aesculap, Deutschland [Aes11]. Die klinische Eignung plasmagespritzter Beschichtungen ist in Langzeitstudien nachgewiesen [Hea99, Med04].

Aufgesinterte Titan-Netze oder -Gewebe: Ebenfalls seit langem im klinischen Einsatz sind aufgesinterte Gewebe- oder Netzstrukturen, die seit den 1970er Jahre für die Implantatanwendung untersucht werden [Hir71, Gal71]. Die Strukturen werden in der Regel aus Titandrähten hergestellt und haben sich in klinischen Langzeitstudien bewährt [Pid93, Sum95, Nai97]. Hauptanwendung sind poröse Beschichtungen auf Hüftschalen. Kritisch zu beurteilen ist die beschränkte Haftfestigkeit der auf der Implantatoberfläche aufgesinterten Strukturen bei dynamischer Belastung.

Aufgesinterte Titan- oder CoCr-Kugeln: In ähnlicher Weise haben sich poröse Beschichtungen etabliert, die durch das Aufsintern relativ grober, in der Regel kugelförmiger Metallpulver hergestellt werden. Erste Studien wurden ab Mitte der 1980er Jahren durchgeführt [Bob80, Bob80a, Yue84, Koh90]. Als Ausgangswerkstoffe haben sich CoCr- sowie Titan-Legierungen etabliert. Bekannte Hersteller dieser Art von Beschichtungen sind die Firma Depuy, die zur Johnson & Johnson Gruppe gehört [DeP11], sowie die Firma Sybron Implant Solutions, USA, die porös beschichtete Zahnimplantate unter der Produktbezeichnung EndoporeTM vertreibt [Syb08]. Die Wirksamkeit der aufgesinterten Kugeln ist durch klinische Langzeitstudien abgesichert [Coo88a, Blo91, Dep01]. Es besteht jedoch ein erhöhtes Risiko der Entzündung des umliegenden Gewebes, wenn einzelne Kugeln bei der Operation oder in Folge dynamischer Belastung abplatzen. Weiterhin ist die maximale Porosität mit 30 - 40 % relativ gering, so dass besonders bei der Anwendung von CoCr-Pulvern ($E_{\text{CoCr, Bulk}} = 210$ GPa) kaum ein Vorteil hinsichtlich der Vermeidung der Spannungsabschirmung (Stress-shielding) erzielt wird. Das Verfahren wurde bisher auf Hüftschalen, Hüftschäften sowie Zahnimplantaten angewendet [Asa85].

Aufgesinterte poröse Titan-Beschichtungen: Die Firma Centerpulse, USA, die zur Zimmer Gruppe gehört, vertreibt unter dem Handelsnamen Cancellous Structured Ti-

taniumTM (CSTiTM) Implantate [Cen03], die mit einer aufgesinterten, offenporösen Titanbeschichtung versehen sind. Das Verfahren ist seit 1983 auf dem Markt eingeführt. Eine genaue Verfahrensbeschreibung findet sich in der Literatur nicht, die Porenform deutet jedoch auf einen Aufschäumprozess mit Treibmitteln oder die Anwendung von Platzhalterwerkstoffen hin. Auf dem Markt eingeführte Anwendungen liegen im Bereich der Beschichtung von Hüftschäften und –schalen, Knieimplantaten sowie Zahnimplantaten [Sto98]. Die klinische Funktion der porösen Beschichtung wird durch eine Reihe von in referierten Zeitschriften veröffentlichten Studien dokumentiert [Coo95, Blo97, Sto98a, Hof01, Udo02]. Die Firma Stryker, USA hat 2008 eine poröse Titanbeschichtung unter dem Handelsnamen TritaniumTM auf den Markt gebracht [Str11], die zurzeit nur für die poröse Beschichtung von Hüftschalen eingesetzt wird. Außer firmeninternen Testberichten liegt bisher keine Dokumentation der klinischen Eignung der TritaniumTM Beschichtung in referierten Zeitschriften vor.

Poröser Tantal-Schaum: Die Firma Zimmer hat seit über 10 Jahren einen hochporösen Tantal-Schaum (Handelsname Trabecular MetalTM) auf dem Markt [Zim10], der über einen CVD-Prozess hergestellt wird. Dieser Schaum ist zurzeit im Bereich freitragender, poröser Implantate marktführend und wird z.B. für Hüftschalen und Wirbelsäulenimplantate eingesetzt. Das Verfahren kann auch für poröse Beschichtungen verwendet werden und befindet sich z.B. auf Gelenkschäften und Zahnimplantaten in der klinischen Praxis. Eine weitere, relativ neue Anwendung ist die künstliche Kniescheibe (sog. Patella), die auf einer Kombination des porösen Tantal-Schaums mit einer Polyethylen-Füllung beruht. In Bezug auf die klinische Eignung des Tantal-Schaums liegt bereits eine über 10-jährige Dokumentation in referierten Zeitschriften vor [Shi93, Bob99, Bob04, Wig04, Nas04, Ung05, Mac06].

Poröser Nitinol-Schaum: Ein über die Combustion-Synthese hergestellter Nitinol-Schaum wurde durch die Fa. Biorthex, Kanada unter dem Namen ActiporeTM von 2002 – 2009 vertrieben [Bio03]. Hauptanwendung war ein freitragendes, durchgehend poröses Wirbelsäulenimplantat. Zurzeit arbeitet die Fa. PorOsteon, USA, die inzwischen die Rechte an der Herstellmethode besitzt, daran, die Technik für die Implantatanwendung zu reaktivieren [Aih11]. Eine ausführlichere Diskussion findet sich in **Kapitel 7**.

Poröser Titan-Schaum: Neben den ausführlich diskutierten Aktivitäten der Fa. Synthes im Bereich der Herstellung gradiert poröser Wirbelsäulenimplantate (Werkstoffbezeichnung Open porous titanium OptiniumTM, Wirbelsäulenimplantat PlivioPoreTM) vertreibt die Firma Biomet, USA, seit wenigen Jahren unter dem Handelsnamen RegenerexTM einen pulvermetallurgisch hergestellten, hochporösen Titanwerkstoff [Bio08], der in erster Linie zur Beschichtung von Knieimplantaten, Hüftschalen und Zahnimplantaten eingesetzt wird. Weitere in der Produktinformation beschriebene Anwendungen sind individuell geformte Blöcke, die zum Wiederaufbau fehlender Knochensubstanz eingesetzt werden können, sowie die Anwendung als künstliche Kniescheibe. Über den genauen Herstellungsprozess der RegenerexTM-Struktur findet sich in der Literatur keine Information. In gleicher Weise gibt es zurzeit keine referierte Literaturstelle, die die klinische Eignung des Werkstoffs dokumentiert. Vor kurzem wurde durch die Firma Lima, Italien, eine über den Prozess des selektiven Schmelzens mittels Elektronenstrahl (Electron beam melting EBM) hergestellte Hüftschale mit regelmäßig angeordneten Porenkanälen unter der Produktbezeichnung Trabecular TitaniumTM auf dem Markt eingeführt [Lim11]. Auch in diesem Fall liegen bisher nur firmeninterne Testberichte vor. Weitere Aktivitäten zur Herstellung hochporöser Titanstrukturen finden sich am Forschungszentrum Vito, Belgien (VitofoamTM, [Sch07a]), am Fraunhofer-Institut IFAM in Dresden [Qua07, Qua11], bei der Firma Ames, Spa-

nien [Avi11] sowie in Japan [Doi09]. Auf dem Markt eingeführte Implantate, die mit den letztgenannten Methoden hergestellt wurden, sind bisher nicht bekannt.

Aus der Vielzahl an Implantatkonzepten mit ähnlichen Mikrostrukturen und Eigenschaften (**Tabellen 5.1 und 5.2**) wird deutlich, dass sich ein neuer Implantatwerkstoff wie der poröse Titan-Schaum OptiniumTM von Synthes gegenüber einer großen Konkurrenz an vergleichbaren Werkstoffen bewähren muss, um ein kommerzieller Erfolg zu werden. Hierbei ist zusätzlich zu beachten, dass im Bereich der Biomedizin in den letzten Zeit häufig Firmensegmente oder ganze Firmen von zahlungskräftigen Konkurrenten oder Holding-Firmen übernommen wurden. Ein Beispiel hierfür ist die Übernahme der Firma Synthes durch Johnson & Johnson im Jahr 2011. Befindet sich im Firmen-Portfolio bereits eine auf dem Markt etablierte Technologie, kann aus firmeninternen Interessen der Fall auftreten, dass eine aussichtsreiche Technologie nicht weiterverfolgt wird. Im vorliegenden Fall besteht diese Möglichkeit, da sich in der Johnson & Johnson Gruppe bereits die Firma DePuy befindet, die im Wirbelsäulensegment derzeit ein ähnliches Marktvolumen hat wie die Firma Synthes.

Tabelle 5.1: Charakteristische Eigenschaften ausgewählter poröser Implantatbeschichtungen [Lev07, Bio07, Str11, Aes11].

	Plasmabeschichtung PPSTM	Aufgesinterte Kugeln	TritaniumTM	CSTiTM
Hersteller	Biomet	Zimmer	Stryker	Centerpulse
E-Modul [GPa]	210 (CoCr) 110 (Ti)	210 (CoCr) 110 (Ti)	106 – 115 (Ti)	106 – 115 (Ti)
Porengröße [µm]	100 – 1000 isolierte Poren	100 – 400 offene Poren	616 ± 73 offene Poren	480 – 560 offene Poren
Porosität [%]	< 30	30 - 40	72	52 – 58
Ermüdungsfestigkeit [MPa]	517 (CoCr)* 434 (Ti)*	276 (CoCr)* 207 (Ti)*	k.A.	k.A.
Reibungskoeffizient	k.A.	0,53	1,01	k.A.

*beschichteter Hüftschaft nach 10 Millionen Zyklen [Bio07], k.A. = keine Angabe

Tabelle 5.2: Charakteristische Eigenschaften ausgewählter freitragender, poröser Implantatwerkstoffe [Lev07, Imw07, Sev07, Bio08].

	Trabecular MetalTM	OptiniumTM PlivioPoreTM	RegenerexTM	Trabecular TitaniumTM
Hersteller	Zimmer	Synthes	Biomet	Lima
E-Modul [GPa]	1,15 ± 0,86	9 ± 0,9	1,6	1,2
Porengröße [µm]	370 – 440	100 – 500	100 - 600	640
Porosität [%]	65 – 73	60 – 65	67	68
0,2% Dehngrenze	35,2 ± 0,8	67 ± 3,5	k.A.	k.A.
Druckfestigkeit [MPa]	71,2 ± 0,9	> 200	157	k.A.
Ermüdungsfestigkeit [MPa]	13,2*	40 – 50**	k.A.	k.A.
Reibungskoeffizient	1,01	k.A.	k.A.	1,05 (Spongiosa) 0,78 (Kortikalis)
Rauhigkeit R _a [µm]	52,8 µm	200 µm***	63,1 µm	k.A.

*nach 10⁸ Zyklen [Sev07], **nach 6 Millionen Zyklen [Imw07], ***[Mül06], k.A. = keine Angabe

Potential der Platzhaltermethode für biomedizinische Anwendungen

Grundsätzlich haben poröse Implantate, die über die Platzhaltermethode mit Grünbearbeitung hergestellt wurden, das Potential, sich gegenüber der Konkurrenz durchzusetzen. Dies gilt insbesondere für frei tragende Implantate mit durchgehender Porosität. Wesentliche Gründe für diese Einschätzung sind die Kombination der endkonturnahen und reproduzierbaren Fertigung von porösen Implantaten mit der Konkurrenz überlegenen mechanischen Eigenschaften. Die Grünbearbeitung kann mit konventionellen Maschinen durchgeführt werden und ist deshalb vergleichsweise kostengünstig. Die durch die Grünbearbeitung erzielte Oberflächenstruktur wurde als aussichtsreich eingestuft, um das Risiko von Nervenverletzungen während der Operation zu reduzieren [Ohn11]. Um sich jedoch gegenüber etablierten Implantatsystemen auf dem Markt zu positionieren, sind zusätzlich eine erfolgreiche Marketing-Strategie und der Nachweis der biomedizinischen Eignung durch klinische Langzeitstudien erforderlich.

Alternative Anwendungen der Platzhaltermethode

Auf der bereits erwähnten Expertendiskussion am Forschungszentrum Jülich am 22. Juli 2011 wurde auch das Potential des porösen Titans für alternative Anwendungen diskutiert, z.B. für den Leichtbau in der Automobilindustrie oder in der Luft- und Raumfahrt. Die beiden Herstellungsprozesse Grünbearbeitung und Metallpulver-Spritzguss wurden für die Fertigung von größer dimensionierten Strukturbauteilen als zu teuer eingestuft [Ley11, Pet11a, Wer11]. Aluminium- oder Magnesiumschäume bieten ein ähnliches Anwendungspotential hinsichtlich der spezifischen Festigkeit, sind aber in der großtechnischen Herstellung billiger. Trotzdem haben sich auch diese Werkstoffe in den obengenannten Anwendungsbereichen bisher nur in Nischenanwendungen etabliert. Ein potentiell Anwendungsgebiet für hochporöse Titanwerkstoffe könnte der Fun- und Lifestyle-Bereich (z.B. für exklusive Sportgeräte oder Schmuckindustrie) sein [Wer11]. Allerdings handelt es sich auch hier um Nischenmärkte, in denen schwer Fuß zu fassen ist.

5.4 Offene Fragestellungen und Ausblick

Die klassische Platzhaltermethode mit Grünbearbeitung ist zum gegenwärtigen Zeitpunkt weitgehend ausentwickelt. Die industrielle Umsetzbarkeit der Methode wurde durch die Markteinführung des Wirbelsäulenimplantats durch die Firma Synthes nachgewiesen. Grundsätzlich besteht die Möglichkeit, das Verfahren auch für andere Implantatanwendungen einzusetzen. Hierzu kann es unter Umständen notwendig werden, die Methode für die jeweilige Anwendung weiter zu modifizieren. Derzeit wird versucht, ein Projekt zu initiieren, in dem das Einwachsen des Knochens in das poröse Titan durch eine Beschichtung mit bioaktiven Substanzen und Wachstumsfaktoren weiter beschleunigt und so die Rekonvaleszenzzeit für den Patienten verkürzt wird.

In der Arbeit wurde als alternative Herstellungsmethode für hochporöse Implantatwerkstoffe der Metallpulver-Spritzguss untersucht. In Verbindung mit geeigneten Platzhalterwerkstoffen konnten erste Prototypen eines in der Porosität gradierten Wirbelsäulenimplantats erfolgreich gefertigt werden. Für die Formgebung kam der im Bereich der Pulvermetallurgie noch relativ neue Zwei-Komponenten-Spritzgussprozess zum Einsatz. Um für das Verfahren auch in der Industrie Interesse zu wecken, müssen die folgenden Einschränkungen beseitigt werden. Bisher konnte der hochporöse Teil des Implantats nur mit einem Platzhaltergehalt von 50 Vol. % realisiert werden, bei dem eine ausreichende Interkonnektivität der Poren noch nicht zuverlässig gewährleistet ist. Weiterhin waren ein Teil der oberflächennahen Poren durch eine dünne Lage von Metallpulver-Partikeln geschlossen, die sich vermutlich beim Spritzguss-Prozess

zwischen den Platzhalter-Partikeln und der Werkzeugwand anordneten. Zurzeit wird daran gearbeitet, den Platzhaltergehalt auf 65 - 70 Vol. % sowie die offene Porosität an der Implantatoberfläche zu erhöhen. Hierzu ist eine weitere Optimierung der Spritzgussmasse hinsichtlich des Feststoffgehalts sowie der Binderzusammensetzung notwendig. Um den Anteil offener Poren an der Implantatoberfläche zu erhöhen, wird zusätzlich an der Optimierung der Spritzgussparameter gearbeitet. Entsprechende Versuche laufen derzeit am Institut. Die Versuche werden durch eine umfassende Studie der mechanischen Eigenschaften von Spritzguss-Bauteilen in Abhängigkeit von dem Anteil des Platzhalters ergänzt.

6. Pulvermetallurgie von NiTi

6.1 Optimierung der Verfahrenstechnik Metallpulver-Spritzguss

Optimierung des Spritzgussprozesses

Die in **Kapitel 4.2** beschriebenen Methoden zur Optimierung des Spritzgussprozesses gelten auch für den Spritzguss der NiTi-Pulver. Zur Herstellung der Zugproben und der Fußklammer-Prototypen wurde einheitlich das Bindersystem BS00 verwendet. Der bevorzugte Feststoffgehalt lag bei 68 Vol. %. Trotz der vorne beschriebenen Nachteile des Bindersystems (sehr niedrige Viskosität, Tendenz des Abscherens des Binders vom Pulver, Entfernung der ersten Binderkomponente durch den industriell schwer umsetzbaren Wickprozess) konnten maßhaltige Bauteile hergestellt werden, an denen das Potential des MIM-Prozesses für die endkonturnahe Formgebung von NiTi-Bauteilen aufgezeigt und der Nachweis von vollständig ausgeprägten Formgedächtniseigenschaften erbracht werden konnten.

Für die Realisierung der Bauteile war die Auslegung der verwendeten Spritzgusswerkzeuge von Vorteil. Die Feedstockmasse wurde ohne Umlenkungen von der Düse in den relativ breit ausgeführten Angusskanal gefördert. Im Anschluss wurde die Form steigend gefüllt. Hierbei wurde trotz der niedrigen Viskosität des Bindersystems BS00 kein Abscheren des Binders vom Pulver beobachtet. Die mit Titan-Pulvern durchgeführten Versuche zum Zwei-Komponenten-Spritzguss zeigten jedoch, dass für komplexere Bauteilgeometrien ein Bindersystem mit höherer Viskosität von Vorteil ist.

Optimierung der Sinterparameter

Die Optimierung der Sinterparameter spielt bei der Pulvermetallurgie von NiTi eine zentrale Rolle. Aufgrund des hohen Ordnungsgrads der intermetallischen Phase NiTi erfordert die Diffusion der Atome eine hohe Aktivierungsenergie [Bas97, Meh07]. Eine weitere Ursache für die geringe Sinteraktivität ist die später ausführlicher diskutierte vernachlässigbare Löslichkeit von O im NiTi-Gitter [Sto85, Shu85, Sab98]. Die Folge ist eine hohe Stabilität der auf der Oberfläche der Pulverteilchen durch spontane Passivierung gebildeten Oxidschicht, wodurch Diffusionsprozesse stark behindert werden. Für die technische Umsetzung bedeutet dies, dass eine Sintertemperatur nahe der Schmelztemperatur von NiTi ($T_m = 1310^\circ\text{C}$) gewählt werden muss, um eine signifikante Verdichtung des Gefüges über Diffusionsprozesse zu erreichen. Weiterhin besteht der bereits bei Titan-Pulvern beschriebene deutliche Einfluss der Partikelgröße. Ein hoher Feinanteil fördert die Verdichtung beim Sintern, jedoch bringen feine Pulver aufgrund der höheren spezifischen Oberfläche auch erhöhte Verunreinigungsgehalte mit sich. In den Arbeiten von Krone und Köhl wurden deshalb ausführliche Sinterstudien an den vorhandenen NiTi-Pulvern (vgl. **Tabelle 3.12**) durchgeführt, um die für die jeweiligen Pulverchargen optimalen Sintertemperaturen zu ermitteln [Kro05, Köh09]. **Abbildung 6.1** vergleicht die Restporositäten der unterschiedlichen Pulverchargen in Abhängigkeit von der Sintertemperatur.

In der Arbeit von Krone zeigten erwartungsgemäß die feineren Pulverchargen NiTi-Nan02 ($d_{10} = 4 \mu\text{m}$, $d_{50} = 10 \mu\text{m}$, $d_{90} = 25 \mu\text{m}$) und NiTi-Nan06 ($d_{10} = 3 \mu\text{m}$, $d_{50} = 8 \mu\text{m}$, $d_{90} = 21 \mu\text{m}$) die höchste Sinteraktivität (**Abbildung 6.1a**). Die maximalen Sinterdichten wurden bereits bei 1230°C und 5 h Haltezeit erreicht. Höhere Sintertemperaturen und längere Haltezeiten führten bei diesen Chargen zu keiner wesentlichen Änderung der Restporosität. Auffällig war, dass die Ni-reiche Charge NiTi-Nan02 (nomineller Ni-Gehalt 50,85 At. %) bei gleichen

Sinterparametern eine höhere Sinterdichte von 96,5 % der theoretischen Dichte erreichte als die Ni-arme Charge NiTi-Nan06 (nomineller Ni-Gehalt 49,55 At. %). Eine mögliche Ursache hierfür könnte die höhere Diffusionsgeschwindigkeit der kleineren Ni-Atome (Atomradius 0,1244 nm [Lex00]) im Vergleich zu den Ti-Atomen (Atomradius 0,1448 nm [Lex00]) sein. Die höhere Diffusionsrate der Ni-Atome bewirkt im Falle einer Überstöchiometrie der Ni-Atome eine erhöhte Sinteraktivität.

Bei den größeren Chargen der vorlegierten NiTi-Pulver (z.B. NiTi-Nan01, $d_{10} = 7 \mu\text{m}$, $d_{50} = 18 \mu\text{m}$, $d_{90} = 51 \mu\text{m}$) werden höhere Sintertemperaturen bis zu 1265°C ($\sim 0,97 T_m$!) bzw. längere Haltezeiten bis zu 10h benötigt, um zu vergleichbaren Restporositäten zu gelangen. Bei den groben Pulverchargen wird der Unterschied der Sinteraktivität zwischen den Ni-reichen Chargen (NiTi-Nan01, NiTi-Nan03) und der Ni-armen Charge (NiTi-Nan05) noch deutlicher. Weiterhin ist zu berücksichtigen, dass die groben Chargen in der Regel einen höheren Anteil an Hohlkugeln aufweisen, die aus der noch nicht optimalen Durchführung des Gasverdünnungsprozesses resultieren. Die durch die Hohlkugeln erzeugten sphärischen Poren weisen eine so hohe Stabilität auf, dass sich ihr Porendurchmesser beim drucklosen Sintern selbst bei 1270°C nicht wesentlich ändert. Der durch die Hohlkugeln verursachte Anteil der Porosität lag je nach Pulvercharge bei bis zu 5 %.

Die Arbeit von Köhl bestätigt im Wesentlichen die Ergebnisse (Abbildung 6.1b). Die optimalen Sinterparameter für das feine Pulver $< 25 \mu\text{m}$ (NiTi-Nan08) waren 1250°C bei einer Haltezeit von 10 h. Für die grobe Fraktion $25\text{--}45 \mu\text{m}$ (NiTi-Nan07) war bei gleicher Haltezeit eine noch höhere Temperatur von 1265°C notwendig, um eine deutlich Versinterung zu erreichen. Dies hatte jedoch zur Folge, dass es bereits zu einer Reaktion mit der Y_2O_3 -Sinterunterlage kam, die in einigen Fällen zum partiellen Aufschmelzen der Proben führte. Neben der geringen Sinteraktivität war die schlechte Pulverqualität des Ausgangspulvers eine weitere Ursache für den geringen Versinterungsgrad (vgl. Abbildungen 3.17 und 3.18). Mit einem über den EIGA-Prozess hergestellten Pulver ohne ausgeprägte Hohlkugelstrukturen und Satellitenbildungen konnte bei ähnlicher Partikelgrößenverteilung eine deutlich bessere Versinterung bereits bei einer Temperatur von 1250°C und einer Haltezeit von 10 h erreicht werden (nicht im Bild gezeigt). Dies verdeutlicht den Bedarf einer Optimierung der Gasverdünnungsprozesse in Hinblick auf eine bessere Reproduzierbarkeit. Weiterhin ist beim Gasverdünnungsprozess ein möglichst hoher Feinanteil anzustreben, da nur bei Partikelgrößen $< 25 \mu\text{m}$ eine aussichtsreich niedrige Restporosität nach dem Sintern erreicht wird.

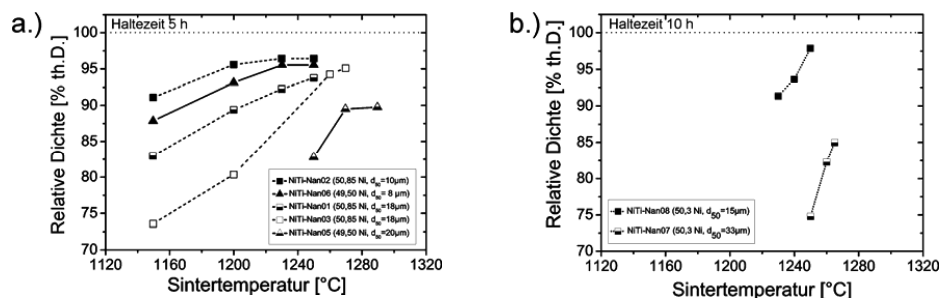


Abbildung 6.1: Bestimmung der verbleibenden Mikroporosität in Abhängigkeit von der Pulvercharge und der Sintertemperatur **a.)** Ergebnisse Arbeit Krone, Haltezeit jeweils 5 h [Kro05] **b.)** Ergebnisse Arbeit Köhl, Haltezeit jeweils 10 h [Köh09].

Für eine Umsetzung der Technologie unter industriellen Randbedingungen muss für die vorgelegten NiTi-Pulver der beste Kompromiss zwischen einer noch ausreichenden Sinteraktivität (feine Pulver bevorzugt) und möglichst geringen Verunreinigungsgehalten (gröbere Pulver bevorzugt) gefunden werden. Größere Pulverchargen erleichtern zudem bei einer Formgebung über einen Spritzgussprozess die Entbinderung und ggf. auch die Entsalzung. Für eine Industrialisierung der Pulvermetallurgie von NiTi ist eine enge Zusammenarbeit mit einem Pulverhersteller notwendig, um neben einer optimierten Partikelgrößenverteilung auch die Anzahl an Fehlern wie Satellitenbildung oder Hohlkugeln zu reduzieren und die Reproduzierbarkeit der Eigenschaften nominell gleicher Pulverchargen zu erhöhen.

Gefüge von pulvermetallurgisch hergestelltem NiTi

Abbildung 6.2 zeigt die Abnahme der Mikroporosität für die beiden Pulverchargen NiTi-Nan07 und NiTi-Nan08 in Abhängigkeit der Sintertemperatur. Aufgrund der geringeren Sinteraktivität von NiTi-Legierungen im Vergleich zu Ti-Legierungen liegt auch bei Sintertemperaturen nahe dem Schmelzpunkt noch eine deutliche Mikroporosität vor, die bei der größeren Fraktion bis zu 15% betragen kann. Im Gegensatz dazu kann bei den Feinfraktionen bereits bei 1250°C eine Restporosität < 3 % erreicht werden.

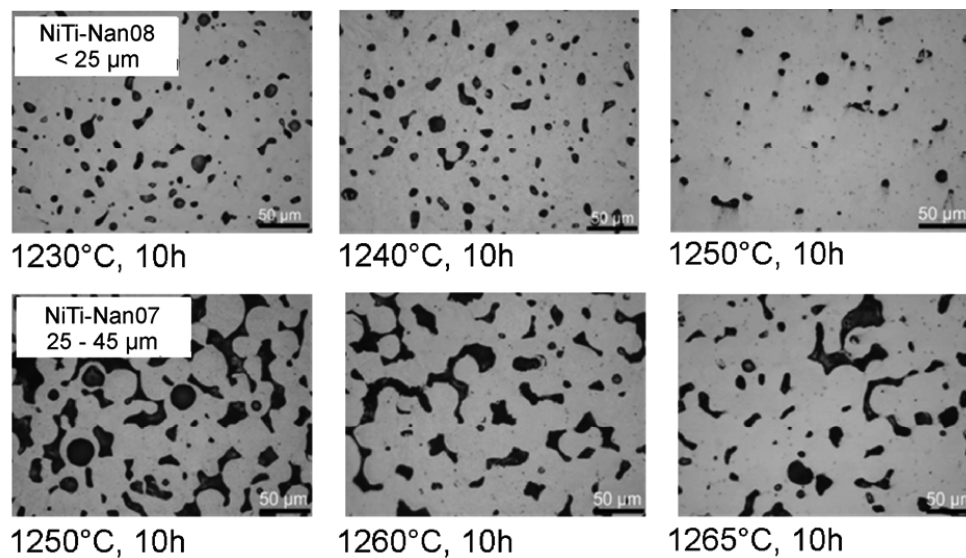


Abbildung 6.2: Sinterstudie an unterschiedlichen NiTi-Pulverfraktionen (NiTi-Nan07, NiTi-Nan08). Gefüge der Pulverfraktionen < 25 µm und 25-45 µm in Abhängigkeit von der Sintertemperatur bei konstanter Haltezeit von 10 h [Köh09].

Abbildung 6.3 zeigt anhand einer Bruchfläche sowie des Querschnitts einer repräsentativen Probe, dass der im **Kapitel 4.2** beschriebene Spritzgussprozess mit Platzhalterpartikeln auch auf NiTi-Pulver übertragen werden kann. Für die Herstellung hochporöser Bauteile wurde bevorzugt die gröbere Pulvercharge NiTi-TLS02 verwendet, da sich bei der etwas größeren Ausgangspulvercharge ($d_{10} = 8 \mu\text{m}$, $d_{50} = 22 \mu\text{m}$, $d_{90} = 41 \mu\text{m}$) der Platzhalter NaCl schneller herauslösen ließ. Deutlich zu erkennen sind die durch den Platzhalter NaCl erzeugten, kubischen Makroporen sowie die aus einer unvollständigen Versinterung der NiTi-Pulver resultie-

renden Mikroporen innerhalb der Sinterstege (Anteil der Mikroporen bezogen auf die Gesamtporosität ca. 2 %).

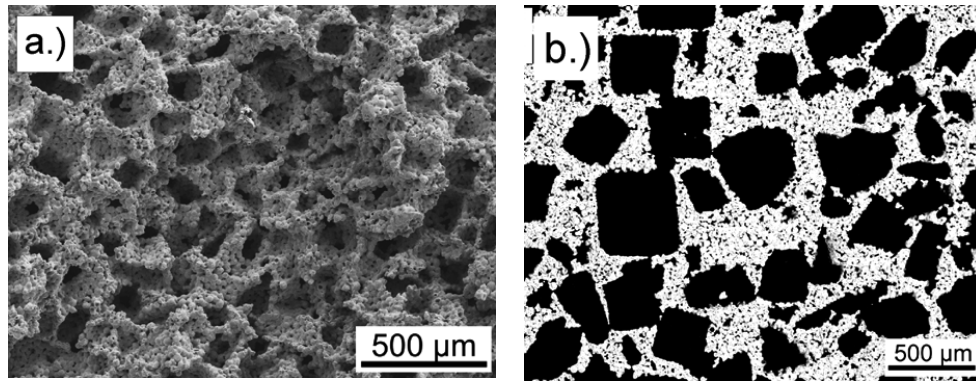


Abbildung 6.3: Gefüge einer pulvermetallurgisch mit NaCl-Platzhaltern hergestellten NiTi-Probe (NiTi-TLS02-BS00-NaCl02-50, Platzhalteranteil 50 Vol. %, 1250°C, 10 h) **a.)** Bruchfläche **b.)** Querschliff [Köh09].

Neben der Größe der Makroporen ist für die potentielle Implantatanwendung vor allem die Größe und Anzahl der Porenkanäle zwischen den Makroporen für das Einwachsen des Knochens von entscheidender Bedeutung. **Abbildung 6.4** zeigt die Ergebnisse der Quecksilber- Porosimetrie an Probenkörpern, bei denen der Platzhalteranteil zwischen 30 und 70 Vol. % variiert wurde [Köh09]. Es zeigte sich, dass erst bei Platzhaltergehalten ab 60 Vol. % Porenkanaldurchmesser von 100 µm auftraten, die als Voraussetzung für eine erfolgreiche Osseointegration gesehen werden. Grundsätzlich sind zum Erreichen einer hohen Interkonnektivität zwischen den Poren kantige Platzhalter bevorzugt, da in diesem Fall die Wahrscheinlichkeit von Platzhalter-Platzhalter-Kontakten im gespritzten Bauteil zunimmt.

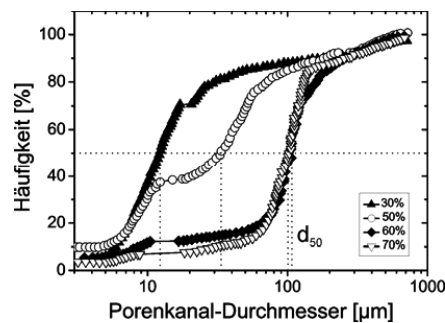


Abbildung 6.4: Einfluss des Platzhalteranteils auf den Porenkanaldurchmesser warmgepresster NiTi-Proben (Feedstock NiTi-Nan07-BS00-NaCl02, Variation des Platzhaltergehalts zu 30, 50, 60, 70 Vol.%, Platzhalterfraktion 355 – 500 µm, Sinterbedingungen 1250°C, 10 h, Vakuum) [Köh09].

O,C,N-Verunreinigungsgehalte und Bildung von Fremdphasen

Verunreinigungsgehalte

Tabelle 6.1 zeigt am Beispiel ausgewählter HIP- und MIM-Proben ohne und mit Platzhaltern die Zunahme der Verunreinigungsgehalte an Sauerstoff, Kohlenstoff und Stickstoff im Vergleich zu den Ausgangspulvern. Bereits in den Ausgangspulvern werden Sauerstoff- und Kohlenstoffgehalte nachgewiesen, die höher sind als die bei schmelzmetallurgisch hergestellten NiTi-Bauteilen üblichen Werte. Ein Teil der Sauerstoff- und Kohlenstoffverunreinigungen im vorlegierten NiTi-Pulver stammen aus den Ausgangswerkstoffen, die zur Erzeugung der Schmelze für den Gasverdünnungsprozess benötigt werden. Nicht überraschend ist der höhere Kohlenstoffgehalt in den von der Fa. Nanoval verdünnten Pulvern, der im Kontakt der NiTi-Schmelze mit dem Graphittiegel begründet liegt. Beim Verdünnungsprozess führt zusätzlich der in der Argon-Atmosphäre enthaltene Restsauerstoff zu einer weiteren Erhöhung der Sauerstoffgehalte. Erwartungsgemäß liegen bei den feineren Ausgangspulverfraktionen aufgrund der größeren spezifischen Oberfläche erhöhte Verunreinigungsgehalte vor. Bei den Pulvern der Fa. Nanoval fiel weiterhin auf, dass die Verunreinigungsgehalte zwischen den einzelnen Chargen relativ stark schwankten, was die Reproduzierbarkeit der nachfolgenden pulvermetallurgischen Verarbeitung beeinträchtigte. Das von der Fa. TLS über berührungsfreies Verdünnen von Stangenmaterial hergestellte NiTi-Pulver besitzt deutlich geringere und reproduzierbarere Verunreinigungsgehalte. Prozesstechnisch ist jedoch bei dieser Herstellungsrouten der Feinanteil geringer, so dass nur ein geringer Teil des Pulvers (< 30 %) für den MIM-Prozess geeignet ist.

Unabhängig von der Pulverherstellung bleiben beim HIP-Prozess bei allen Proben die Verunreinigungsgehalte durch die Kapselung der Pulver und den Verzicht auf organische Binder nahezu unverändert. Im Gegensatz dazu werden beim MIM-Prozess bei jedem Verfahrensschritt weitere Verunreinigungen aufgenommen. Da die Verunreinigungsgehalte - wie später gezeigt - einen wesentlichen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften und das Bruchverhalten haben, sollte das Ausgangspulver grundsätzlich einen möglichst geringen Anteil an Sauerstoff und Kohlenstoff aufweisen. Der Gehalt an Stickstoff ist sowohl in den Ausgangspulvern als auch in den gesinterten Bauteilen vernachlässigbar gering und wird im Folgenden nicht näher betrachtet. Die höheren Sauerstoff- und Kohlenstoffgehalte der feinen Pulverchargen führen nicht zwangsläufig zu den höchsten Verunreinigungsgehalten im gesinterten Bauteil. Offensichtlich ist mit der rascheren Ausbildung einer geschlossenen Porosität beim Sintern bei Verwendung feiner Pulverchargen auch eine verringerte Aufnahme von Verunreinigungen verbunden. Bei der groben, Ni-armen Pulvercharge NiTi-Nan05 ($d_{10} = 8 \mu\text{m}$, $d_{50} = 20 \mu\text{m}$, $d_{90} = 59 \mu\text{m}$, nomineller Ni-Gehalt 49,5 At. %) liegt bis zum Schluss des Sinterprozesses (1250°C, 5h, Vakuum) eine offene Porosität vor, die eine fortschreitende Aufnahme von Verunreinigungen über den gesamten Probenquerschnitt bis zum Ende des Sinterprozesses erlaubt. Im Gegensatz dazu wird bei der feinen Pulvercharge NiTi-Nan06 ($d_{10} = 3 \mu\text{m}$, $d_{50} = 8 \mu\text{m}$, $d_{90} = 21 \mu\text{m}$) trotz des gleichen nominellen Ni-Gehalts bereits bei einer Sinter Temperatur von 1230°C eine nahezu vollständig geschlossene Porosität erreicht, wie durch He-Lecktests an einer gesinterten Zugprobe aus dieser Charge nachgewiesen wurde [Kro05]. Der Einsatz von Platzhalterwerkstoffen bei über das MIM-Verfahren hergestellten NiTi-Proben führte nach dem Sintern zu einem leicht erhöhten Sauerstoffanstieg gegenüber den platzhalterfreien Proben [Köh09]. Mit großer Wahrscheinlichkeit liegt aufgrund der Makroporen eine größere Oberfläche vor, die mit der Ofenatmosphäre wechselwirken kann. Inwiefern auch Schwankungen in der Qualität der Ofenatmosphäre Einfluss auf die nach dem Sintern vorliegenden Verunreinigungsgehalte haben, konnte nicht eindeutig geklärt werden. Da die Sinteröfen des Instituts für die unterschiedlichsten Werkstoffe verwendet werden, ist das Risiko einer Querkontamination nicht vollständig auszuschließen. Grundsätzlich besteht die Möglichkeit, die

Öfen vor jeder Sinterung bei hohen Temperaturen auszuheizen. Hierauf wurde aber in der vorliegenden Arbeit aus Zeitgründen und begrenzter Ofenkapazität verzichtet.

Tabelle 6.1: Aufnahme Sauerstoff (O), Kohlenstoff (C) und Stickstoff (N) in der NiTi-Matrix ausgewählter Bauteile, Formgebung durch MIM und HIP.

	O [Gew. %]	C [Gew. %]	N [Gew. %]	Referenz
NiTi-Pulver (NiTi-Nan04)	0,06	0,07	0,002	[Men06a]
HIP-Probe (1065°C, 100 MPa, 3h)	0,07	0,07	0,001	
HIP-Probe nach Wärmebehandlung (Lösungsglühen 1000°C, Auslagerung 630°C) geschliffen, electropoliert	0,07	0,07	0,002	
NiTi-Pulver (NiTi-Nan05)	0,10	0,08	0,002	[Kro05]
MIM-Braunling nach thermischer Entbinde- rung (Feedstock NiTi-Nan05-BS00)	0,16	0,10	0,002	
MIM-Zugprobe nach Sinterung (1250°C, 5h, Vakuum)	0,32	0,13	0,005	
NiTi-Pulver (NiTi-Nan06)	0,18	0,10	0,002	[Kro05a]
MIM-Fussklammer nach Sinterung (1230°C, 5h, Vakuum)	0,23	0,08	0,004	
NiTi-Pulver (NiTi-TLS01)	0,04	0,02	0,002	[Men06, Men08]
HIP-Probe (1050°C, 100 MPa, 3h)	0,04	0,03	0,002	
NiTi-Pulver (NiTi-TLS02)	0,05	0,03	0,002	[Men06, Men08]
MIM-Zugprobe nach Sinterung (1250°C, 10h, Vakuum)	0,12	0,03	0,004	
NiTi-Pulver (NiTi-Nan07)	0,07	0,06	0,002	[Köh09]
Warmgepresster Zylinder, Porosität 60 Vol.% (1250°C, 10h, Vakuum)	0,17	0,06	0,002	
NiTi-Pulver (NiTi-TLS02)	0,05	0,03	0,002	[Köh09]
MIM-Zylinder, Porosität 50 Vol.% (1250°C, 10h, Vakuum)	0,14	0,04	0,002	
NiTi (ASTM-F2063-05)	< 0,05	< 0,05	*	

* Gehalt O und N < 0.05 Gew. %

Bildung der Fremdphasen $Ti_4Ni_2O_x$ und TiC

Im Gegensatz zu Titan besitzt die intermetallische Phase NiTi eine sehr geringe Löslichkeit für Sauerstoff und Kohlenstoff. Während im Titangitter bis zu 33 At. % Sauerstoff [Sch65, Mur87] und 1 - 2 At. % Kohlenstoff [Oka95] gelöst werden können, ist die Löslichkeit von Sauerstoff mit 0,0045 At. % [Sto59, Shu85, Sab98] gering. Weiterhin besitzt die NiTi-Phase so gut wie keine Löslichkeit für Kohlenstoff und Stickstoff [Mue63, Shu85, Due11]. Die Folge ist die Ausscheidung von sauerstoff- und kohlenstoffreichen Fremdphasen im Gefüge.

Die Ausscheidungen sind bereits im Ausgangspulver zu erkennen (**Abbildung 6.5a**), die Größe der Ausscheidungen liegt jedoch im Sub-Mikrometer-Bereich und ist für eine Phasenanalyse mittels EDX oder WDX zu gering. Beim heißisostatischen Pressen kam es zu einer Vergrößerung der Fremdphasen (**Abbildung 6.5b**). Da sich die Sauerstoff- und Kohlenstoffgehalte aufgrund der Kapselung im Rahmen der Messgenauigkeit nicht änderten, blieb der Volumenanteil der Fremdphasen nahezu konstant, was durch Mentz et al. auch experimentell nachgewiesen wurde [Men08a]. Nach dem HIP-Prozess reicht die Größe der Fremdphasen aus, um sie durch XRD, EDX bzw. WDX näher zu charakterisieren [Kro05, Men06a, Men08a]. Bei der hellgrauen Phase handelt es sich um die intermetallische Ti_2Ni -Phase, die eine hohe Löslichkeit für Sauerstoff besitzt und durch Sauerstoff stabilisiert wird [Jac72, Shu85, Oli97, Men08a]. In Anlehnung an die Literatur wird diese Phase im Folgenden

mit $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}_x$ bezeichnet. Eine Analyse der Ausgangspulver deutet darauf hin, dass sich die $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}_x$ -Phase bereits beim Verdünnungsprozess in der Schmelzphase bildet. Aufgrund ihres kubischen Gitters ist sie kristallographisch gegenüber der hexagonalen Ni_3Ti -Phase bevorzugt und kann so auch in Ni-reichen Schmelzen gebildet werden [Men08a]. Aufgrund der geringen Löslichkeit von Sauerstoff in der NiTi-Matrix bindet die Ti_2Ni -Phase bereits beim Verdünnungsprozess und auch in den nachfolgenden Prozessschritten fast den gesamten Sauerstoff ab, wodurch ihre Stabilität weiter erhöht wird. Weiterhin zeigte sich, dass sich die gebildeten $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}_x$ -Ausscheidungen bevorzugt als Säume auf der Oberfläche ehemaliger Pulverpartikel anordneten (**Abbildung 6.5c**). Bei der zweiten, dunklen Fremdphase handelt es sich um TiC-Ausscheidungen. Die TiC-Phase besitzt eine gewisse Löslichkeit für Stickstoff und Sauerstoff, so es sich vermutlich um eine Mischphase aus diesen Elementen handelt [Oli97, Goz99]. Vermutlich bindet diese Phase den in der chemischen Analyse nachgewiesenen, geringen Stickstoffgehalt vollständig ab. Auch die TiC-Phase findet sich bevorzugt auf Korngrenzen sowie den Oberflächen ehemaliger Pulverpartikel. Werden die bei 1065°C heißisostatisch gepressten Proben nach Entfernung des Kapselmaterials bei deutlich erhöhter Temperatur (1250°C) im Vakuum nachgesintert, vergrößert sich vor allem die $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}_x$ -Phase weiter, so dass der Grad der Belegung der Korngrenzen mit ausgeschiedenen Fremdphasen deutlich verringert wird (**Abbildung 6.5d**). Die vergrößerten Fremdphasen finden sich nach der Hochtemperaturbehandlung bevorzugt in den Zwickeln zwischen den Pulverteilchen. Die Größe der Ausscheidungen liegt auch nach der Wärmebehandlung noch unterhalb von $2\text{ }\mu\text{m}$. Ähnliche Werte werden in der Literatur berichtet [Oli97].

Beim MIM-Prozess werden bei der Prozessführung weitere Anteile an Sauerstoff und Kohlenstoff aufgenommen. Diese können durch die bereits im Ausgangspulver vorhandenen Ti_2Ni und TiC-Phasen nicht mehr vollständig gelöst werden, so dass es zu einer Vergrößerung bestehender Ausscheidung sowie zur Bildung neuer Ausscheidungen kommt. **Abbildung 6.6** zeigt die Verteilung der Fremdphasen in einer aus dem Feedstock NiTi-Nan06-BS00 hergestellten Fußklammer. Die mittlere Größe der $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}_x$ -Phase liegt bei ca. $6\text{ }\mu\text{m}$, die der TiC-Phase bei ca. $0,8\text{ }\mu\text{m}$. Ein Vergleich zu den bei gleicher Temperatur nachgesinterten HIP-Proben (**Abbildung 6.5d**) zeigt, dass die $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}_x$ -Phase beim MIM-Prozess aufgrund des höheren Sauerstoffgehalts stärker vergrößert.

Für die spätere Anwendung ist zu beachten, dass sowohl die Bildung der Mischoxidphase $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}_x$ als auch der Karbidphase TiC der NiTi-Matrix Titan entziehen, wodurch eine Verschiebung der Phasenumwandlungstemperaturen zu niedrigeren Werten zu erwarten ist [Tan99, Kha02, Fre10].

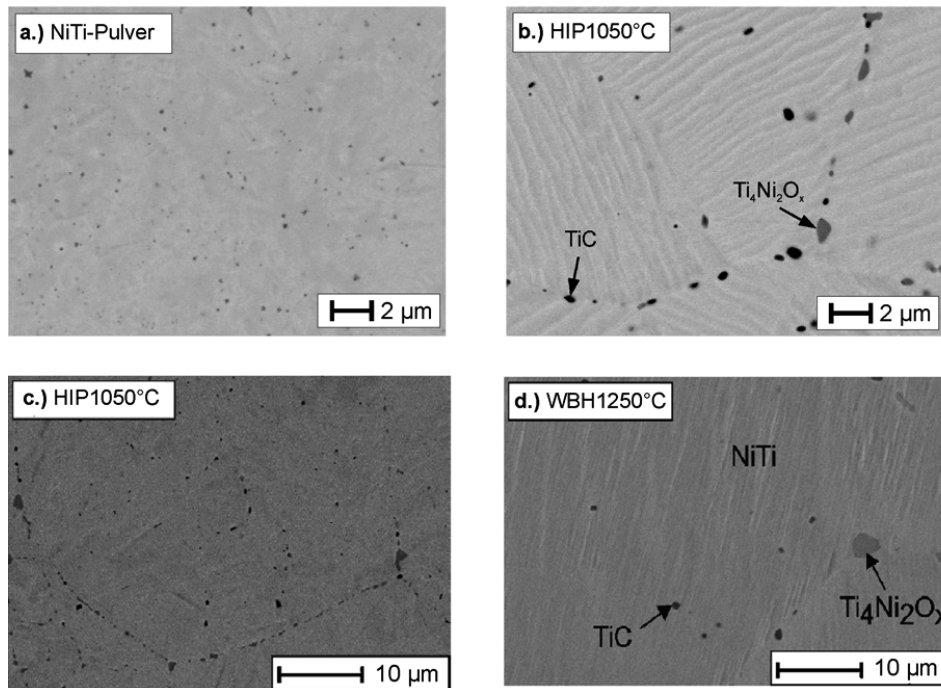


Abbildung 6.5: Gefüge von pulvermetallurgischen NiTi-Halbzeugen, hergestellt über HIP **a.)** Ausgangspulver NiTi-Nan04, 0,06 Gew. % O, 0,07 Gew.% C **b.)** HIP-Probe aus NiTi-Nan04, HIP-Parameter 1065°C, 3h, 100 MPa, 0,06 Gew. % O, 0,07 Gew. % C [Men06a] **c.)** HIP-Probe aus NiTi-TLS01, HIP-Parameter 1050°C, 3h, 100 MPa, 0,04 Gew. % O, 0,03 Gew. % C **d.)** Zusätzliche Wärmebehandlung der HIP-Probe aus NiTi-TLS01 bei 1250°C, 10h, Vakuum [Men08].

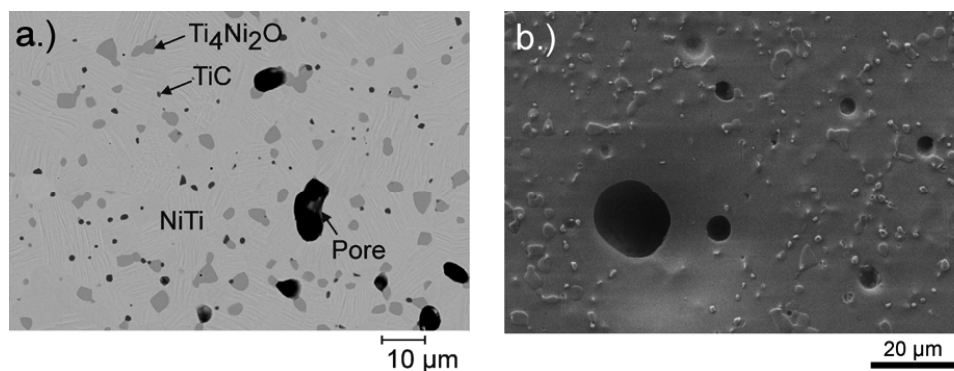


Abbildung 6.6: Gefüge einer pulvermetallurgischen Fußklammer, hergestellt durch MIM (Feedstock NiTi-Nan06-BS00, Sinterparameter 1230°C, 5h, Vakuum, Verunreinigungen nach dem Sintern 0,23 Gew. % O, 0,08 Gew. % C): Ausscheidung von Oxid- und Karbidphasen aufgrund der geringen Löslichkeit von Sauerstoff und Kohlenstoff im NiTi-Gitter **a.)** Lichtmikroskopie **b.)** Rasterelektronenmikroskopie [Kro05a].

Ausscheidung der metastabilen Ni_4Ti_3 -Phase

Bei NiTi-Legierungen mit Ni-Gehalten $> 50,5$ At. % kommt es zusätzlich zur Ausscheidung der metastabilen Ni_4Ti_3 -Phase [Nis86]. Die Kinetik der Ausscheidung und der Einfluss dieser Phase auf die Phasenumwandlung und die mechanischen Eigenschaften wurden bereits in **Kapitel 2.3** diskutiert. Die Bildung dieser Ni-reichen Phase verringert den Ni-Gehalt der Matrix und kann so zu einer definierten Anhebung der Umwandlungstemperaturen verwendet werden. In gewissen Grenzen ist ein Ausgleich der mit der Ausscheidung von $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}_x$ und TiC verbundenen Absenkung der Umwandlungstemperaturen möglich.

Die Ausscheidung der Phase ist bei der pulvermetallurgischen Herstellung von Formgedächtnislegierungen mit Ni-Gehalten $> 50,5$ At. % kaum zu vermeiden, da die für die Ausscheidung relevante Temperaturzone (vgl. **Abbildung 2.8**) bei der Ofenabkühlung nach dem Sintern relativ langsam durchlaufen wird. Aus diesem Grund ist es zur Einstellung reproduzierbarer Formgedächtniseigenschaften von Vorteil, nach dem Sintern einen definierten Ausscheidungszustand durch Lösungsglühen, Abschrecken und anschließende Auslagerung einzustellen.

Eine detaillierte Studie zum Einfluss der Wärmebehandlung auf die Phasenumwandlungstemperaturen wurde an heißisostatisch gepressten Proben aus dem Pulver NiTi-Nan04 (nominaler Ni-Gehalt 50,85 At. %) durchgeführt [Men06a]. Direkt nach dem HIP-Prozess zeigten die Probekörper keine eindeutig ausgeprägten Umwandlungspeaks. Die Ursache hierfür sind mit großer Wahrscheinlichkeit sehr inhomogene Ausscheidungszustände der Ni_4Ti_3 -Phase nach der Ofenabkühlung. Diese wird nach dem ZTU-Diagramm von Nishida et al. [Nis86] gebildet, wenn beim Abkühlen von der HIP-Temperatur die Temperatur von 630°C unterschritten wird. Durch die kontinuierliche Temperaturänderung bei der weiteren Abkühlung ist es schwierig, definierte Ausscheidungszustände einzustellen.

Der erste Schritt zur Einstellung definierter Ausscheidungszustände war eine Lösungsglühung bei 1000°C , 1 h, bei der die bei der Ofenabkühlung gebildeten, metastabilen Ni_4Ti_3 -Phasen wieder aufgelöst wurden. Um den lösungsgeglühten Zustand zu erhalten, wurden die Proben nach der Lösungsglühung in Eiswasser abgeschreckt. Im lösungsgeglühten Zustand war es durch die Messung der Martensit-Phasenumwandlungstemperatur möglich, auf das in Matrix vorliegende Ni:Ti-Verhältnis zurückzuschließen. Für die Ermittlung des Ni:Ti-Verhältnisses werden üblicherweise die in der Literatur beschriebenen Kurven von Tang, Khalil-Allafi oder Frenzel verwendet [Tan99, Kha02, Fre10], die die Abhängigkeit der Martensit-Start-Temperatur M_s vom Ni:Ti-Verhältnis an Modellsystemen ermittelt haben. Aufgrund der Lage der Martensit-Start-Temperatur außerhalb des Messbereichs der DSC-Messung ($M_s < -100^\circ\text{C}$) konnte im vorliegenden Fall auf einen Anstieg des Ni-Anteils in der NiTi-Matrix von 50,85 At. % (Ni-Einwaage im Tiegel) auf über 51,1 At. % (lösungsgeglühte HIP-Probe) geschlossen werden. Die wesentliche Ursache für die Änderung des Ni-Verhältnisses in der NiTi-Matrix ist die oben beschriebene Bildung der Ti-reichen Fremdphasen $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}_x$ und TiC.

Durch die nachfolgenden Wärmebehandlungen im Temperaturbereich von $430^\circ\text{C} - 630^\circ\text{C}$ war es möglich, die Phasenumwandlungstemperaturen gezielt zu beeinflussen (**Abbildung 6.7**). Wesentliche Ursache für die Änderung des Phasenumwandlungsverhaltens ist die erneute Ausscheidung der metastabilen Ni_4Ti_3 -Phase. Wie in **Kapitel 2.3** ausführlicher beschrieben, scheidet sich die Phase je nach Auslagerungsbedingungen kohärent bis teilkohärent zur NiTi-Matrix aus und erzeugt so Spannungsfelder, die die martensitische Phasenumwandlung deutlich beeinflussen. Erwartungsgemäß vergrößert sich die Ni_4Ti_3 -Phase mit steigender Temperatur und Haltezeit, wodurch die vollständige Kohärenz zur Matrix verlorengeht und so

die Verspannungen des Gitters abgebaut werden. Eine direkte Folge der Spannungsfelder ist der Verlauf der Phasenumwandlung über die sog. R-Phase, die sowohl bei der Umwandlung des Austenits in den Martensit als auch bei der Rückumwandlung auftreten kann. Neben der Bildung der R-Phase erniedrigt die Ausscheidung von Ni_4Ti_3 -Teilchen die für die Phasenumwandlung aufzubringende Keimbildungsenergie, da die Teilchen selbst als Keimbildner für die Martensitbildung wirken. **Tabelle 6.2** fasst die Umwandlungstemperaturen der vorliegenden Studie in Abhängigkeit von den Wärmebehandlungsparametern zusammen.

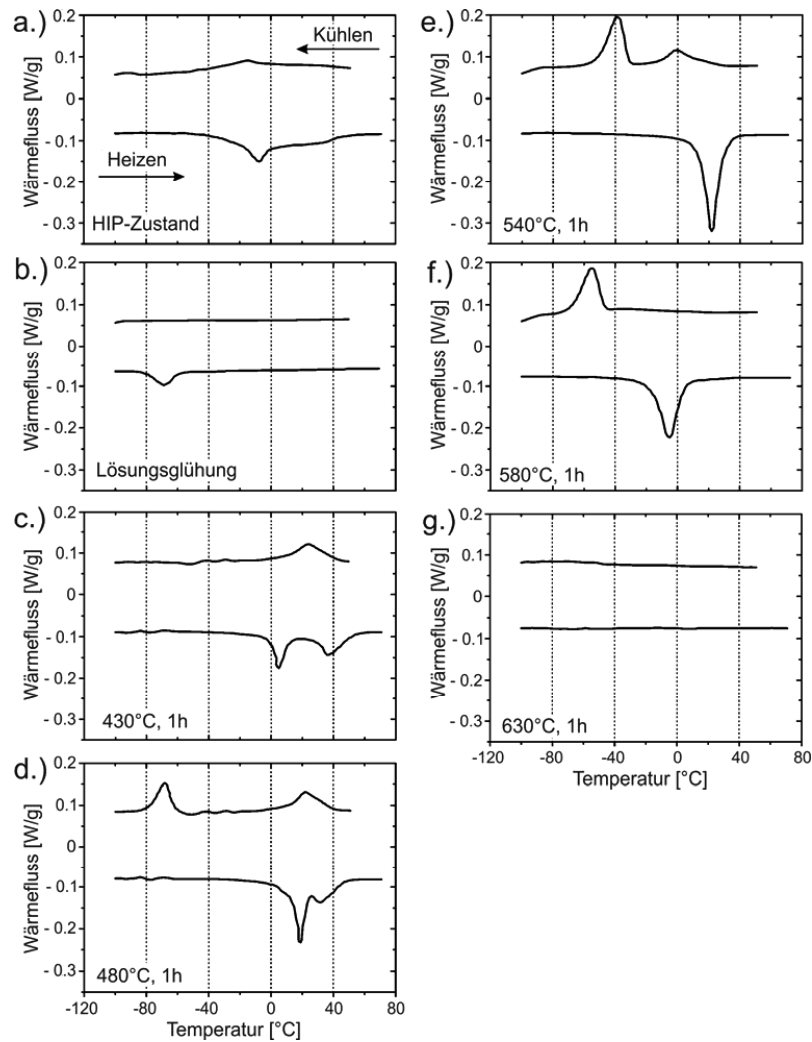


Abbildung 6.7: DSC-Messung des Umwandlungsverhaltens von heißisostatisch gepressten NiTi-Proben (NiTi-Nan04, nomineller Ni-Gehalt 50,85 At. %, HIP-Parameter 1065°C, 100 MPa, 3 h, Lösungsglühen 1000°C, Abschrecken in Eiswasser) nach unterschiedlichen Wärmebehandlungen, Haltezeit jeweils 1h **a.)** HIP-Zustand **b.)** Lösungsglühen 1000°C **c.)** 430°C **d.)** 480°C **e.)** 530°C **f.)** 580°C **g.)** 630°C [Men06a].

Tabelle 6.2: DSC-Messung der Peaktemperaturen der Phasenumwandlungen von heißisostatisch gepressten NiTi-Proben (NiTi-Nan04, nomineller Ni-Gehalt 50,85 At. %, HIP-Parameter 1065°C, 100 MPa, 3h, Verunreinigungen 0,06 Gew.% O, 0,07 Gew.% C) in Abhängigkeit von den Auslagerungsbedingungen [Men06a].

Auslagerungszustand	Abkühlen		Aufheizen		Bemerkungen
	R _p [°C]	M _p [°C]	R _p [°C]	A _p [°C]	
NiTi-Nan04 (50,85 At.% Ni) nach HIP, ofenabgekühlt	-20	< -100	-5	30	Schwach ausgeprägte Peaks, Überlagerung breiter R-Phasen- und Martensitpeaks.
Lösungsgeglüht (1000°C, 1h)	-	< -100	-	-67	keine R-Phase nachweisbar
430°C, 1h	23	< -100	6	37	R-Phase vorhanden
480°C, 1h	21	-70	19	32	R-Phase vorhanden
530°C, 1h	-2	-40	-	22	R-Phase nur beim Abkühlen eindeutig nachweisbar
580°C, 1h	-	-56	-	-4	keine R-Phase
630°C, 1h	-	< -100	-	-	keine R-Phase, eventuell keine Umwandlung in Martensit, daher auch keine Austenit-Rückumwandlung

Die Bildung der R-Phase wurde nur bei einer Auslagerungstemperatur von 430°C, 480°C und 530°C beobachtet. Die Untersuchungen zeigten, dass mit steigender Auslagerungstemperatur und damit mit Zunahme der Größe der Ausscheidungen die R-Phasenumwandlungstemperatur beim Abkühlen fällt, beim Aufheizen ansteigt. Gleichzeitig verhielten sich die Peaks der Martensit-Umwandlung und der Austenit-Rückumwandlung gegenläufig, so dass die Peaks aufeinander zuwanderten. Ab einer Auslagerungstemperatur von 580°C wurde offensichtlich keine R-Phase mehr gebildet. Gleichzeitig wurde ein deutlicher Abfall der Phasenumwandlungstemperaturen M_p und A_p beobachtet. Dieser Trend setzte sich bei der Auslagerungstemperatur von 630°C fort. Vermutlich liegt die Martensit-Umwandlung in diesem Fall bei Temperaturen von deutlich unterhalb - 100°C. Da die DSC-Messung nur bis - 100°C durchgeführt wurde, lag aufgrund der fehlenden Martensit-Umwandlung auch keine Austenit-Rückumwandlung vor.

Ein sehr ähnliches Ergebnis wurde auch in der Arbeit von Krone [Kro05] an Proben erzielt, die über das MIM-Verfahren hergestellt wurden. **Tabelle 6.3** fasst die wesentlichen Umwandlungstemperaturen zusammen. Auffällig ist, dass sich im ausgelagerten Zustand die Phasenumwandlungstemperaturen trotz der im Vergleich zu den heißisostatisch gepressten deutlich höheren Verunreinigungsgehalte geringer unterscheiden als erwartet. Die Vergrößerung der Ni₄Ti₃-Phase mit steigender Auslagerungstemperatur und Haltezeit wurde in einer TEM-Untersuchung gezeigt (**Abbildung 6.8**).

Tabelle 6.3: DSC-Messung der Peaktemperaturen der Phasenumwandlungen von NiTi-Proben, hergestellt über das MIM-Verfahren (NiTi-Nan01-BS00, nomineller Ni-Gehalt 50,85 At. %, Sinterparameter 1230°C, 5 h, Verunreinigungen 0,29 Gew.% O, 0,12 Gew.% C) in Abhängigkeit von den Auslagerungsbedingungen [Kro05].

Auslagerungszustand	Abkühlen		Aufheizen		Bemerkungen
	R _p [°C]	M _p [°C]	R _p [°C]	A _p [°C]	
NiTi-Nan01 (50,85 At.% Ni) nach MIM, ofenabgekühlt	- 8	-	- 10	35	Schwach ausgeprägte Peaks, Überlagerung breiter R-Phasen- und Martensitpeaks.
Lösungsgeglüht (1000°C, 1h)	-	-	-	-	keine Umwandlung nachweisbar
450°C, 1h	20	-110	7	35	R-Phase vorhanden
500°C, 1h	8	-80	12	25	R-Phase vorhanden
550°C, 1h	-20	-70	-	-5	R-Phase nur beim Abkühlen eindeutig nachweisbar

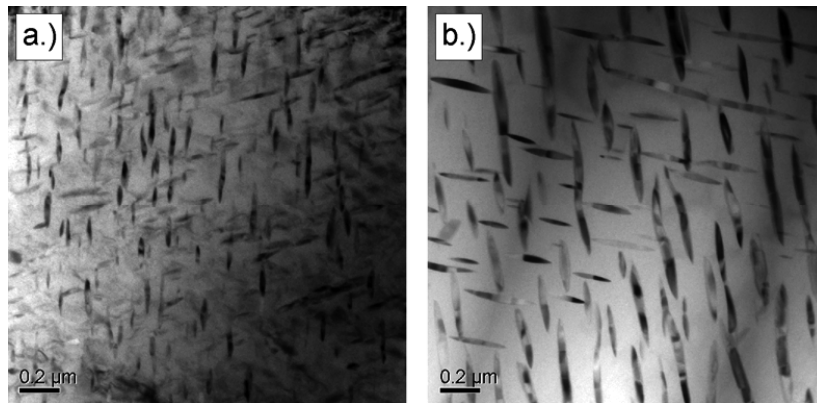


Abbildung 6.8: TEM-Aufnahmen einer durch MIM hergestellten NiTi-Probe (Feedstock NiTi-Nan01-BS00, Sinterparameter 1250°C, 3 h, Lösungsgeglühen 1000°C, 1 h) **a.)** Auslagerung bei 500 °C, 1 h **b.)** Auslagerung bei 550 °C, 1 h [Kro05].

Bei der pulvermetallurgischen Prozessführung ist es auch bei den Ni-armen Pulvern möglich, das Ni:Ti-Verhältnis durch die Aufnahme von Sauerstoff und Kohlenstoff bei der Prozessführung so zu verändern, dass zweistufige Umwandlungen auftreten [Kro05]. **Tabelle 6.4** fasst entsprechende Ergebnisse zusammen, die an MIM-Proben aus dem Ni-armen Pulver NiTi-Nan06 (nomineller Ni-Gehalt 49,55 At. %) erzielt wurden. Aus der Martensit-Peaktemperatur M_p von -5°C im lösungsgeglühten Zustand wurde im vorliegenden Fall auf einen Anstieg des Ni-Anteils in der NiTi-Matrix von 49,55 At. % (Ni-Einwaage im Tiegel) auf 50,6 at. % (gesinterte und lösungsgeglühte MIM-Probe) geschlossen [Tan99, Kha02, Fre10]. Aufgrund der vergleichsweise geringeren Überstöchiometrie des Ni-Gehalts sind die Phasenumwandlungen weniger deutlich ausgeprägt als bei den beiden oben diskutierten Ni-reichen Proben, so dass eine eindeutige Beurteilung der Verschiebung der Phasenumwandlungstemperaturen in Abhängigkeit von der Auslagerungstemperatur nur bedingt möglich ist. Tendenziell sind aber die gleichen Trends wie bei den oben diskutierten Proben aus Ni-reichen Pulvern zu erkennen.

Tabelle 6.4: DSC-Messung der Peaktemperaturen der Phasenumwandlungen von NiTi-Proben, hergestellt über das MIM-Verfahren (NiTi-Nan06-BS00, nomineller Ni-Gehalt 49,55 At. %, Sinterparameter 1230°C, 5 h, Verunreinigungen 0,23 Gew.% O, 0,08 Gew.% C) in Abhängigkeit von den Auslagerungsbedingungen [Kro05].

Auslagerungszustand	Abkühlen		Aufheizen		Bemerkungen
	R _p [°C]	M _p [°C]	R _p [°C]	A _p [°C]	
NiTi-Nan06 (49,55 At.% Ni) nach MIM, ofenabgekühlt	-	-7	-5	20	Sehr schwach ausgeprägte Peaks, Überlagerung breiter Peaks.
Lösungsgeglüht (1000°C, 1h)	-	-5	-	25	
450°C, 1h	22	breiter Peak -10 bis -35°C	35	45	R-Phase vorhanden
500°C, 1h	8	breiter Peak -5 bis -25°C	30	35	R-Phase vorhanden
550°C, 1h	nicht eindeutig	breiter Peak -5 bis -25°C	8	30	R-Phase nur beim Aufheizen eindeutig nachweisbar

Herstellung von Formkörpern und Implantat-Prototypen

Zugprobe

Die Geometrie der Zugprobe wurde neben der Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften dazu verwendet, um die Machbarkeit des Metallpulver-Spritzgusses für vorlegierte NiTi-Pulver zu demonstrieren. Ein wichtiges Kriterium für die Beurteilung des MIM-Prozesses ist die Maßhaltigkeit, gerade bei komplexen Bauteilen. Um die Reproduzierbarkeit der Maßhaltigkeit und der Sinterschrumpfung beurteilen zu können, wurden 14 Zugproben aus der Charge NiTi-Nan01-BS00 (Feststoffgehalt 68 Vol. %) mit identischen Spritzgussparametern gespritzt und im Anschluss in zwei unterschiedlichen Sinterläufen bei 1230 °C für 5 Std. gesintert. Die Proben wurden im Grünzustand sowie im gesinterten Zustand mit einem Messschieber (Genauigkeit 0,05 mm) vermessen. Als Fertigungstoleranzen werden für MIM-Proben nach DIN ISO 2768 mindestens 0,05 mm bei Maßen größer 3 mm angegeben, so dass die Messgenauigkeit des Messschiebers zur Beurteilung der Maßhaltigkeit ausreichend ist.

Im Grünzustand wurden im Rahmen der Messgenauigkeit keine Abweichungen von den Abmessungen der Kavität des Spritzgusswerkzeugs festgestellt (**Abbildung 6.9a**). Nach dem Sintern zeigten alle Proben zeigten keinen sichtbaren Verzug, wie **Abbildung 6.9b** am Beispiel einer Probe verdeutlicht. **Abbildung 6.10** fasst die an den 14 Zugproben ermittelten Maßtoleranzen zusammen und gibt für die einzelnen Bauteilquerschnitte die Sinterschwindung an, die aus dem Mittelwert der jeweiligen Bauteilabmessung ermittelt wurde. Bei den Maßtoleranzen lag die größte gemessene Abweichung vom Mittelwert bei 0,05 mm. Die größte berechnete Standardabweichung lag bei 0,02 mm. Die Sinterschwindung variierte zwischen 9,3 % und 11,3 %. Im Mittel ergab sich ein Wert von 9,9 % mit einer Standardabweichung von 0,2 % in alle Richtungen. Mögliche Ursachen für die in den Raumrichtungen unterschiedliche Sinterschwindung sind inhomogene Packungsdichten im Grünkörper, leichte Verformungen aus dem Herstellungsprozess, Relaxation von Spannungen beim Sintern sowie eine leichte Wechselwirkung mit der Sinterunterlage. Trotz der ermittelten Abweichungen liegen die gemessenen Werte liegen innerhalb der in der Norm DIN ISO 2768 festgelegten Maßtoleranzen für konventionelle MIM Bauteile. Die Norm lässt bei Bauteilabmessungen > 3

mm eine Maßtoleranz von max. 0,05 mm zu [Epm04]. Das Ergebnis deutet auf die Eignung des MIM-Verfahrens zur Herstellung von endkonturnahen NiTi-Bauteilen hin.

Bezogen auf die im SFB459 festgelegte Zugprobengeometrie (vgl. **Abbildung 3.23**), sind die durch das MIM-Verfahren hergestellten Zugproben in allen Bauteilabmessungen deutlich zu groß ausgefallen. Ursache hierfür war die Annahme einer zu hohen Sinterschwindung von 15 % bei Werkzeugauslegung. Um die mechanischen Eigenschaften der MIM-Zugproben zu bestimmen, wurde der Probenaufnehmer in der Zugprüfapparatur entsprechend angepasst.

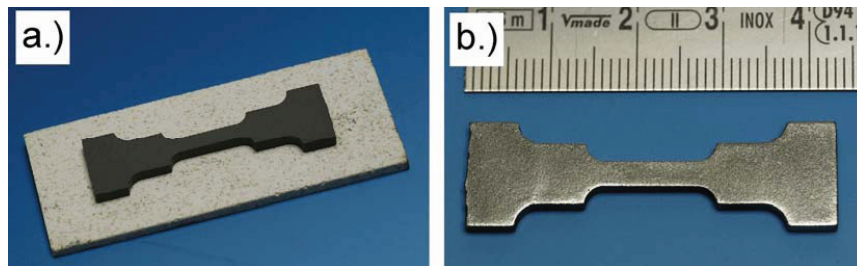


Abbildung 6.9: NiTi-Zugprobe (Feedstock NiTi-Nan01-BS00) a.) Bauteil im Grünzustand vor Entbinderung b.) nach der Sinterung bei 1230°C, 5 h, Sinterschwindung $9,9 \pm 0,2$ %.

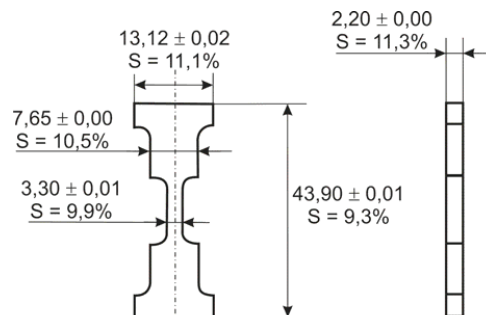


Abbildung 6.10: NiTi-Zugprobe (Feedstock NiTi-Nan01-BS00, Sinterparameter 1230°C, 5 h): Abmessungen und Toleranzen der Bauteildimensionen [in mm] bei einer Mittelung über 14 Proben sowie aus dem Mittelwert ermittelte Sinterschwindung.

Um in der späteren Praxis die reproduzierbare Herstellung von maßhaltigen NiTi-Bauteilen über das MIM-Verfahren sicherzustellen, müssen die folgenden Randbedingungen erfüllt werden.

- Reproduzierbare und qualitätsgesicherte Herstellung der vorlegierten NiTi-Ausgangspulver: An dieser Stelle besteht zurzeit die größte Einschränkung in Bezug auf die industrielle Umsetzung der Pulvermetallurgie von NiTi, da vorlegierte NiTi-Pulver bisher nur für Forschungszwecke hergestellt werden und die Verdüsung der Pulver aufwändig und teuer ist.
- Einsatz eines Feedstocks mit erhöhter Viskosität: der verwendete Feedstock NiTi-Nan01-BS00 tendiert zu einem Abscheren des Binders vom Pulver, wodurch Inhomogenitäten im Bauteil induziert werden. Zurzeit wird daran gearbeitet, den für den

Zwei-Komponenten-Spritzguss von Titanpulvern entwickelten Feedstock auch für NiTi-Pulver zu verwenden.

- Auslegung des Spritzgusswerkzeugs auf die Sinterschwindung eines qualitätsgesichert hergestellten NiTi-Pulvers: Eventuell ist eine iterative Anpassung des Spritzgusswerkzeugs notwendig, um die Maßhaltigkeit weiter zu erhöhen.
- Optional kann die Bauteilauslegung durch eine Simulation des Spritzgussprozesses und des Schwindungsverhaltens unterstützt werden.

Fußklammer

Zur Demonstration der Funktionsfähigkeit des MIM-Prozesses wurde zusätzlich der Prototyp einer Fußklammer hergestellt, die zur Versorgung von Zehenfrakturen und zur Korrektur von Zehenfehlstellungen eingesetzt wird. Für den Prototyp wurde bewusst ein biomedizinisches Bauteil ausgewählt, da NiTi-Formgedächtnislegierungen derzeit bevorzugt für klinische Anwendungen eingesetzt werden. Für die Bewertung der Funktion wurde zum Vergleich eine über die konventionelle schmelzmetallurgische Route hergestellte Fußklammer der Fa. DePuy herangezogen [Bar92, Yah00, Ese04].

Die Funktion der Fußklammer beruht auf dem Ein-Wege-Effekt. Die Fußklammer besitzt nach der Herstellung eine austenitische Gitterstruktur. Vor der Operation wird die Fußklammer abgekühlt und wandelt vollständig in den martensitischen Zustand um. Sie wird durch ein spezielles Werkzeug aufgeweitet und bis zum Einsatz unterhalb der Austenit-Start-Temperatur A_s gelagert. Wie bereits in **Abbildung 3.20** gezeigt, wird die Fußklammer bei der Operation im Bereich der Knochenfraktur positioniert und erwärmt sich im Anschluss auf Körpertemperatur. Die Erwärmung bewirkt die Rückumwandlung in den Austenit, wodurch die Klammer ihre ursprüngliche Form anstrebt. Da die Rückverformung unterdrückt ist, übt die Klammer einen definierten Druck auf den umgebenden Knochen aus, wodurch die Knochenheilung stimuliert wird. An den pulvermetallurgisch hergestellten Fußklammern konnte die Funktion ohne Einschränkung demonstriert werden (**Abbildung 6.11**) [Kro05, Kro05a].

Durch eine Kraftmessdose wurde die Klemmkraft der Fußklammer im Vergleich zu einer kommerziellen Fußklammer der Firma DePuy ermittelt [Kro05]. Die pulvermetallurgisch hergestellte Fußklammer zeigte eine Klemmkraft von 20,6 N, die in etwa doppelt so hoch lag wie die Klemmkraft der kommerziellen Fußklammer ($F_{\text{Klemm}} = 10,4 \text{ N}$). Der Unterschied liegt im Wesentlichen im unterschiedlichen Querschnitt der Stege und dem daraus resultierenden, höheren Widerstandsmoment begründet. Wird die Biegespannung über das sich aus der Kraft ergebene Biegemoment und das Widerstandsmoment im Radius normiert, entfällt der Querschnittseinfluss. Die normierte Biegespannung der MIM-Fußklammer liegt mit 415 MPa nur noch um 73 MPa höher als die normierte Biegespannung der kommerziellen Klammer ($\sigma = 341 \text{ MPa}$). Der verbleibende Unterschied wird auf den höheren Anteil an TiC- und $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}_x$ -Ausscheidungen zurückgeführt. Eine verbesserte Anpassung der Klemmkraften an die kommerzielle Fußklammer ist prinzipiell durch eine Verringerung der Fremdphasen, eine Änderung der Geometrie der pulvermetallurgisch hergestellten Fußklammer (kleinere Querschnitte) sowie eine Optimierung der Legierungszusammensetzung (Absenkung der Plateauspannung bei vorgegebener Prüftemperatur) möglich.

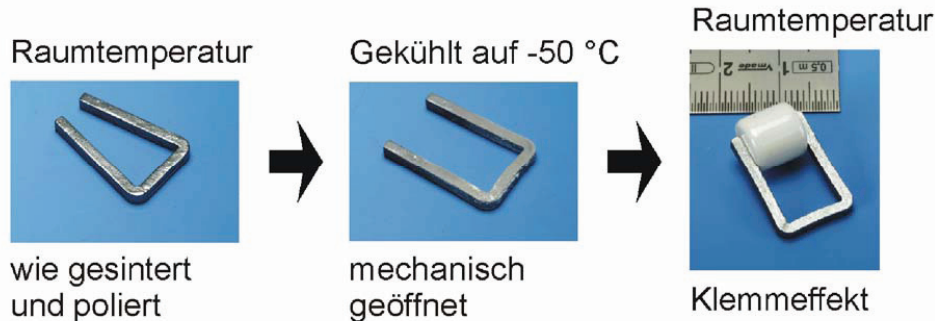


Abbildung 6.11: Funktionsweise einer NiTi-Fußklammer, hergestellt über Metallpulver-Spritzguss aus dem Feedstock NiTi-Nan06-BS00, Sinterparameter 1230°C, 5h, Restporosität ca. 5 % [Kro05, Kro05a].

Um die für die Anwendung der Fußklammer wichtigen Phasenumwandlungstemperaturen reproduzierbar einzustellen, muss die Aufnahme von Sauerstoff und Kohlenstoff bei der Prozessführung und deren Einfluss auf die Umwandlungstemperaturen berücksichtigt werden. Als Ausgangspulver wurde im vorliegenden Fall das Ni-arme Pulver NiTi-Nan06 (nomineller Ni-Gehalt 49,5 %) verwendet, das im Ausgangszustand einen Gehalt von 0,18 Gew. % O und einen Gehalt von 0,10 Gew. % C aufwies. Durch den MIM-Prozess änderten sich die Verunreinigungsgehalte zu 0,23 Gew. % O und 0,08 Gew. % C, woraus eine Zunahme des Ni:Ti-Verhältnis durch die im Gefüge deutlich sichtbare Ausscheidung der Ti-reichen $Ti_4Ni_2O_x$ - und TiC-Phasen folgte. Das resultierende Gefüge der Fußklammer wurde bereits in **Abbildung 6.6** diskutiert. Im gesinterten Bauteil wurde durch DSC eine zweistufige Umwandlung vom Austenit in den Martensit über die R-Phase nachgewiesen, die durch Phasenumwandlungstemperaturen von $R_p = -4,4^\circ\text{C}$ und $M_p = -24,7^\circ\text{C}$ gekennzeichnet war. Die Rückumwandlung in den Austenit erfolgte einstufig mit $A_p = 14,2^\circ\text{C}$ [Kro05a]. Die zweistufige Phasenumwandlung deutet auf die Ausscheidung der metastabilen Ni_4Ti_3 -Phase in der NiTi-Matrix hin, die erst bei Ni-Gehalten $> 50,5 \text{ At. \%}$ auftritt [Nis86]. Die Bestimmung der Martensit-Start-Temperatur M_s im lösungsgeglühten Zustand von -5°C ergab nach der Kurve von Tang einen Ni-Gehalt von $50,7 \text{ At. \%}$ [Tan97]. Auch wenn im vorliegenden Fall die Umwandlungstemperaturen der gesinterten Fußklammer die Vorgaben mit guter Genauigkeit erfüllen (vollständige Martensitumwandlung bei $T < -50^\circ\text{C}$, vollständige Rückumwandlung in den Austenit bei Körpertemperatur 37°C), verdeutlicht das Ergebnis erneut, dass für eine reproduzierbare Herstellung von NiTi-Bauteilen eine qualitätsgesicherte Herstellung des vorlegierten NiTi-Ausgangspulvers sowie eine genaue Kenntnis der Zunahme von Sauerstoff und Kohlenstoff bei der Prozessführung entscheidend ist. Grundsätzlich sind niedrigere Verunreinigungsgehalte als im vorliegenden Fall anzustreben, da vor allem die $Ti_4Ni_2O_x$ -Phase – wie später gezeigt – Bruch auslösend wirkt, wodurch auch die Ermüdungsfestigkeit beeinträchtigt wird. Im Falle geringerer Verunreinigungsgehalte im gesinterten Bauteil ist auch die Änderung des Ni:Ti-Verhältnis in der Matrix bei der Prozessführung geringer.

Poröse NiTi-Formkörper

Zur Herstellung der makroporösen NiTi-Formkörper wurde die gröbere Pulverfraktion 25 – 45 μm bevorzugt, da mit dieser Fraktion eine raschere Entsalzung realisiert werden konnte (vgl. **Abbildung 4.26**) und die Herstellung von Probenkörpern mit Platzhaltergehalten $\leq 50 \text{ Vol. \%}$ möglich wurde [Köh09]. Die durch die geringere Sinteraktivität der gröberen Charge verursachte höhere Mikroporosität innerhalb der Sinterstege wurde in Kauf genommen. **Abbildung 6.12** zeigt die über das MIM-Verfahren aus dem Feedstock NiTi-TLS02-BS00-

NaCl02-50 hergestellten porösen NiTi-Formkörper im Grünzustand und nach dem Sintern. Da in der Arbeit in erster Linie die Charakterisierung der mechanischen und biologischen Eigenschaften des porösen NiTi im Vordergrund stand, waren die vergleichsweise einfachen Probengeometrien für den angestrebten Funktionsnachweis ausreichend. Grundsätzlich besteht die Möglichkeit, den in **Abbildung 4.32** gezeigten Prototypen des Wirbelsäulenimplantats auch aus NiTi-Pulvern zu fertigen und die für Titan-Pulver optimierten Spritzparameter zu übernehmen. Hierauf wurde jedoch in der vorliegenden Arbeit verzichtet, da für den Betrieb der Zwei-Komponenten-Spritzgussanlage eine vergleichsweise große Pulvermenge benötigt wird.

An der in **Abbildung 6.12** gezeigten Zylindergeometrie „A“ wurde nach dem Sintern die Porenverteilung über den gesamten Probenquerschnitt analysiert. Trotz der erheblichen Größenunterschiede der Platzhalterpartikel und des NiTi-Pulvers in Verbindung mit der sehr hohen Einspritzgeschwindigkeit im MIM-Prozess wurde eine sehr homogene Verteilung der Makroporen erreicht. Eine hier nicht gezeigte bildanalytische Auswertung der Porositäten an unterschiedlichen Probenpositionen zeigte einen Mittelwert der Porosität von 51,5 %. Die Standardabweichung des Werts über den gesamten Probenquerschnitt war mit 1,9 % relativ gering. **Tabelle 6.5** fasst die sehr gute Maßhaltigkeit und die lineare Schrumpfung der in **Abbildung 6.12** gezeigten Bauteile zusammen. Nur bei der Zylindergeometrie „A“ wurde sowohl in der Länge als auch im Durchmesser eine Standardabweichung > 1% beobachtet. In diesem Fall ist eine weitere Optimierung der Verfahrensparameter notwendig, um den industriellen Standard für MIM-Bauteile zu erreichen [Epm04]. Der Nachweis der Maßhaltigkeit wurde durch die schlecht ausgelegte Sollbruchstelle des Bauteils erschwert, so dass die exakte Länge der Proben nur ungenau zu ermitteln war. Weiterhin kam es bei einigen Proben infolge der Schwerkrafteinwirkung beim Sintern unter Berücksichtigung der hohen Sinter Temperatur zu einer Abweichung von der Rundheit. Als Folge ergaben sich die vergleichsweise hohen Abweichungen im Probendurchmesser. Auch die Anisotropie der radialen und vertikalen Schrumpfungen ist bei den in **Tabelle 6.5** ausgewerteten Bauteilen größer als bei konventionellen MIM-Bauteilen. Die genaue Ursache hierfür konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht ermittelt werden. Es ist jedoch wahrscheinlich, dass es aufgrund der geringen Viskosität des Bindersystems BS00 zu Dichtunterschieden bei der Formgebung der Bauteile kam.

Tabelle 6.5: Formhaltigkeit und Schrumpfung der MIM-Bauteile aus dem Feedstock NiTi-TLS02-BS00-NaCl02-50, Sinterparameter 1250°C, 10h, Vakuum, 50,6 At.% Ni) [Köh09].

Geometrie (Grünzustand)	Schrumpf Ø [%] / Stdw.	Schrumpf H/L [%] / Stdw.	Ø gesintert [mm] / Stdw.	H/L gesintert [mm]/Stdw.	Volumen [%]/Stdw.
Zylindergeometrie A Ø = 12mm, L = 65mm	9,50 ± 0,93 (n = 6)	7,36 ± 0,94 (n = 6)	10,86 ± 0,11 (± 1,05%)	60,20 ± 0,62 (± 1,03%)	24,11 ± 2,26
Zylindergeometrie B Ø = 10 mm, h = 15mm	8,10 ± 0,26 (n = 5)	9,16 ± 0,14 (n = 5)	9,19 ± 0,03 (± 0,30%)	13,65 ± 0,03 (± 0,22%)	23,10 ± 0,99
Zylindergeometrie C Ø = 6 mm, h = 9 mm	8,06 ± 0,50 (n = 5)	9,03 ± 0,34 (n = 5)	5,52 ± 0,04 (± 0,66%)	8,18 ± 0,03 (± 0,36%)	23,28 ± 0,44
Tablette Ø = 14,7mm, h = 2,1mm	6,94 ± 0,13 (n = 5)	10,14 ± 0,39 (n = 5)	13,68 ± 0,02 (± 0,13%)	1,93 ± 0,01 (± 0,43%)	22,18 ± 0,34

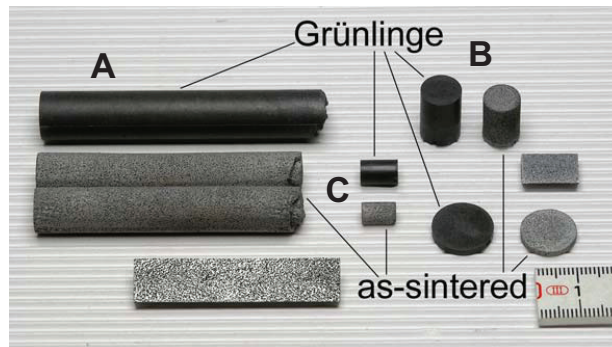


Abbildung 6.12: Grünkörper und gesinterte, poröse Proben aus NiTi zur Bestimmung der mechanischen sowie der biologischen Eigenschaften: Zylindergeometrien A, B, C sowie Tablette zur Untersuchung der biologischen Eigenschaften (Feedstock NiTi-TLS02-BS00-PH50, 1250°C, 10 h, Vakuum) [Köh09].

Herstellung von Bauteilen aus Grobfraktionen der NiTi-Pulver

Ein Nachteil der Anwendung vorlegierter NiTi-Pulver ist die relative geringe Ausbeute an Pulverpartikeln der Größe $< 45 \mu\text{m}$, die eine Grundvoraussetzung für die Durchführung des MIM-Prozesses und das Erreichen hoher Sinterdichten sind. Besonders beim sog. EIGA-Prozess, der auf dem berührungsfreien Aufschmelzen von NiTi-Stangenmaterial durch Induktion beruht, liegt die Ausbeute dieser Pulverfraktion bei unter 30 %. Um die Pulvermetallurgie von NiTi effizient durchführen zu können, müssen Wege gefunden werden, um auch den Grobanteil des NiTi-Pulvers zu nutzen. Hierfür werden derzeit drei alternative Herstellungsrouten untersucht.

Heißisostatisches Pressen von endkonturnahen Halbzeugen

Beim heißisostatischen Pressen können auch relativ grobe Pulverfraktionen problemlos verdichtet werden. Hierbei ist die Fertigung geeigneter Kapseln ein der wesentlichen Herausforderungen. Im Rahmen der Arbeit wurde die endkonturnahe Fertigung von NiTi-Rohren aus der Pulverfraktion $45 - 100 \mu\text{m}$ im Experiment nachgewiesen und zum Patent angemeldet [Köh07]. Es besteht das Ziel, die Rohre als Ausgangsmaterial für die Stentfertigung einzusetzen. Weiterhin können aus den Rohren mit geringem Aufwand Klemmringe z.B. durch Funkenerosion hergestellt werden. Da für diese Anwendung eine große Hysterese zwischen der Martenit-Start-Temperatur und der Austenit-Rückumwandlung angestrebt wird, bietet sich der Einsatz von ternären Legierungen an [Zhe08]. Die Pulvermetallurgie bietet besonders dann Vorteile, wenn Legierungen eingesetzt werden, die bei schmelzmetallurgischer Herstellung zur Entmischung neigen oder für Umformprozesse zu spröde sind.

Vakuumpulvermetallurgie von Verschleißschutzschichten

Für das Plasmaspritzen von metallischen Pulvern sind gröbere Fraktionen eine Grundvoraussetzung, da sie eine deutlich bessere Fließfähigkeit haben als feine Pulverchargen. Die Fließfähigkeit ist notwendig, um die gleichmäßige Förderung der Pulver in das Plasma sicherzustellen. Am Institut wurden mehrfach Versuche zur Herstellung von NiTi-Schichten durchgeführt, die ein für Verschleißanwendungen aussichtsreiches Werkstoffverhalten zeigten [Bra02a, Ste06, Mau07]. Ein mögliche Anwendung sind kavitationsbelastete Bauteile wie Pumpen oder Schiffsschrauben.

Selektives Laserschmelzen (Selective Laser Melting SLM)

Auch bei dieser Technologie ist die Fließfähigkeit des Pulvers eine wesentliche Voraussetzung, so dass Pulverfraktionen im Bereich von 45 – 100 µm bevorzugt eingesetzt werden. Zur Formgebung wird eine NiTi-Pulverschüttung durch einen Laser selektiv aufgeschmolzen. Im Anschluss wird eine weitere Pulverlage aufgetragen und die nächste Bauteilebene durch selektives Schmelzen erzeugt. Durch vielfaches Wiederholen des Prozesses können komplexe Bauteilgeometrien generativ erzeugt werden. Dieses aus dem Rapid Prototyping abgeleitete Verfahren wird inzwischen auch für die industrielle Fertigung von Bauteilen mit spezifischen Eigenschaften wie z.B. durchgehenden, geordneten Porenstrukturen eingesetzt, die eine hohe Wertschöpfung aufweisen. Das Verfahren wird inzwischen auch erfolgreich für vorlegierte NiTi-Pulver angewandt [Mei08, Mei10, Bor10].

6.2 Mechanische Eigenschaften von pulvermetallurgischen NiTi-Formkörpern und Formgedächtniseffekte

Statische Zugversuche an NiTi-Zugproben ohne Platzhalter

Die mechanischen Eigenschaften der über HIP und MIM hergestellten NiTi-Formkörper wurden im Zugversuch ermittelt. Bruchdehnungen von mindestens 10 – 15% sind in der späteren Anwendung notwendig, um neben der vollständigen Ausprägung der Formgedächtniseffekte Pseudoplastizität bzw. Pseudoelastizität eine ausreichende Betriebssicherheit zu gewährleisten. Im Folgenden sind die Ergebnisse ausgewählter Zugversuche bis zum Bruch dargestellt. Bei den Versuchen wurde die Prüftemperatur in weiten Grenzen variiert, so dass die mechanischen Kennwerte sowohl im vollständig martensitischen als auch im vollständig austenitischen Zustand ermittelt werden konnten. Weiterhin wurde durch die Auswahl der Prüftemperaturen auch der Übergangsbereich Austenit – Martensit abgedeckt. **Abbildung 6.13** zeigt exemplarisch den Spannungs-Dehnungsverlauf einer über den MIM-Prozess hergestellten NiTi-Zugprobe im vollständig martensitischen sowie im vollständig austenitischen Zustand.

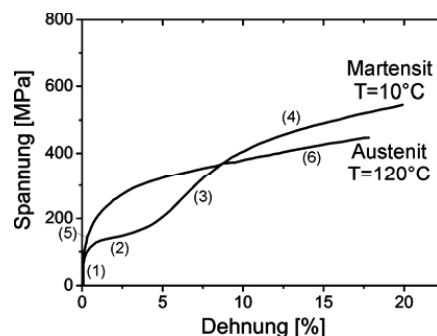


Abbildung 6.13: Spannungs-Dehnungs-Kurve einer NiTi-Zugprobe, hergestellt durch MIM, im vollständig martensitischen sowie im vollständig austenitischen Zustand (NiTi-TLS03-BS00, 1250°C, 5h, 0,12 Gew. % O, 0,04 Gew. % C, 49,9 At. % Ni, Porosität ca. 12 %) [Men06a].

Verformung bei $T < A_s$

Bei der Verformung im vollständig martensitischen Zustand werden vier Bereiche durchlaufen. Nach einer rein elastischen Verformung des Martensits (1) setzt bei Überschreiten einer

bestimmten Spannung eine reversible, pseudoplastische Verformung des Martensits (2) ein. Diese beruht auf einer fortschreitenden Ausrichtung der in Spannungsrichtung orientierten Martensit-Varianten. Im Idealfall erfolgt dieser Vorgang bei konstanter Spannung, so dass ein ebenes Plateau resultiert. In der Regel besitzt die Spannungs-Dehnungs-Kurve jedoch auch im Plateaubereich eine Steigung. Hierfür werden folgende Ursachen diskutiert:

- Mit voranschreitender pseudoplastischer Verformung wird in polykristallinen Werkstoffen die Umwandlung zunehmend behindert [Hor00]. Zuerst werden die günstig zur Spannungseinleitung orientierten Kristallite pseudoplastisch verformt. Mit zunehmender Dehnung verformen sich auch die ungünstiger orientierten Körner. Hierfür ist eine höhere Spannung notwendig, so dass in Summe ein Anstieg der Kurve resultiert.
- Sekundärphasen wie $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}_x$ oder TiC sowie auch Ni_4Ti_3 -Ausscheidungen behindern das Voranschreiten der pseudoplastischen Verformung ebenfalls, wodurch der Anstieg der Kurve verstärkt wird.

Am Ende des Plateaus folgt eine weitere elastische Verformung der entzwilligten Martensit-Varianten (3). Bei weiter fortschreitender Dehnung kommt es schließlich zu einer konventionellen, irreversiblen plastischen Verformung des Martensits durch Versetzungsbildung, die im Bruch der Probe mündet. Die Bruchspannung und -dehnung werden ebenfalls durch die Sekundärphasen $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}_x$ oder TiC sowie die Ni_4Ti_3 -Ausscheidungen maßgeblich beeinflusst, da sie zu einer Verfestigung des Werkstoffs durch Behinderung der Versetzungsbewegung bzw. zu einer Versprödung durch Versetzungsaufbau führen.

Bei schmelzmetallurgisch hergestellten NiTi-Legierungen liegt die Länge des pseudoplastischen Plateaus bei etwa 4 – 6 % [Kat94, Joh98]. Bei pulvermetallurgischen NiTi-Werkstoffen ist das Plateau in der Regel kürzer und der Anstieg steiler, da die Ausrichtung der Kristallite bei der pulvermetallurgischen Herstellung homogener ist, so dass es kaum Vorzugsorientierungen im Werkstoff gibt. Weiterhin ist der Anteil von Sekundärphasen aufgrund der höheren Sauerstoff- und Kohlenstoffgehalte größer, so dass die Entzwilligung des Martensits stärker behindert wird. Für die Beurteilung der mechanischen Eigenschaften ist bei pulvermetallurgisch hergestellten NiTi-Werkstoffen zusätzlich die in der Regel vorliegende Restporosität zu beachten.

Verformung bei $A_s < T < M_D$:

Im Temperaturbereich $A_s < T < M_D$ wird die Pseudoplastizität zunehmend von der Pseudoelastizität überlagert. Hierbei handelt es sich um die spannungsinduzierte Bildung von Martensit aus dem bereits rückumgewandelten Austenit sowie eine unmittelbare reversible Verformung des gebildeten Martensits in Richtung der angelegten Spannung. Das Kennzeichen der Pseudoelastizität ist die reversible Rückverformung in den Ausgangszustand bei Entlastung, ohne dass eine Temperaturänderung notwendig ist. Für die spannungsinduzierte Martensit-Umwandlung aus dem Austenit muss eine kritische Spannung überwunden werden, die höher ist als die Spannung, bei der die Entzwilligung des reinen Martensits einsetzt. Mit steigender Temperatur nimmt die thermodynamische Stabilität des Austenits und somit die für Martensit-Umwandlung notwendige Spannung zu. Bei Erreichen der Austenit-Finish-Temperatur A_F beruht der auftretende Formgedächtniseffekt alleine auf der spannungsinduzierten Martensit-Umwandlung, so dass die Probe vollständig pseudoelastische Eigenschaften aufweist. Der Verlauf der Spannungs-Dehnungs-Kurve verhält sich beim Auftreten von pseudoelastischen Anteilen ähnlich wie bei der rein martensitischen Verformung, jedoch verschiebt sich das Plateau mit steigender Prüftemperatur zu höheren Spannungen. Auch in diesem Fall ist das Plateau bei pulvermetallurgisch hergestellten NiTi-Zugproben aus den bereits

obengenannten Gründen in der Regel kürzer und steiler als bei schmelzmetallurgisch hergestellten NiTi-Proben.

Bei Überlagerung von Pseudoelastizität und Pseudoplastizität kann der Anteil der pseudoelastischen Verformung einfach bestimmt werden, indem die Probe bis zum Ende des Plateaus verformt und dann entlastet wird. Der bei der Entlastung auftretende reversible Formrückgang entspricht der Pseudoelastizität. Der pseudoplastische Anteil kann ermittelt werden, indem die Probe anschließend über A_f erhitzt und der zugehörige Formrückgang ermittelt wird. In der Regel weist die Probe zusätzlich auch eine geringe irreversible plastische Verformung auf, die aus der Fehlpassung von Austenit und Martensit resultiert. Dieser Effekt tritt bei zyklischer Belastung vor allem bei den ersten Verformungszyklen auf.

Verformung bei $T > M_D$:

Bei Überschreiten der Temperatur M_D ist die Stabilität des Austenits so groß, dass keine spannungsinduzierte Phasenumwandlung mehr möglich ist. Der NiTi-Werkstoff verformt sich wie ein konventioneller metallischer Werkstoff, d.h. nach einer elastischen Verformung (5) setzt unmittelbar eine irreversible plastische Verformung (6) ein. Die resultierende Bruchspannung und -dehnung des stabilen Austenits ist in der Regel geringer als bei umwandlungsfähigen Zugproben. Die Ursache hierfür ist der fehlende Anteil an reversibler Verformung aufgrund der oben beschriebenen Formgedächtniseffekte. Auch bei der plastischen Verformung des Austenits wird die Bruchspannung und -dehnung maßgeblich durch die Sekundärphasen $Ti_4Ni_2O_x$, TiC, die Ni_4Ti_3 -Ausscheidungen sowie die Restporosität beeinflusst.

Zugversuche an HIP-Proben

Das Bruchverhalten von pulvermetallurgisch hergestellten NiTi-Proben wurde zuerst an heißisostatisch gepressten Proben untersucht. Durch die Überlagerung des Drucks beim HIP-Prozess wurden die Poren nahezu vollständig eliminiert, so dass deren Einfluss auf das Bruchverhalten vernachlässigt werden konnte. Ein weiterer Vorteil sind die geringeren Verunreinigungsgehalte im Vergleich zu den über Metallpulver-Spritzguss hergestellten Proben. Durch die Kapselung der Pulver wurde eine weitere Zunahme der O- und C-Gehalte im Vergleich zum Ausgangspulver vermieden.

Zugversuche an lösungsgeglühten HIP-Proben

Um das in Bezug auf die mechanischen Eigenschaften maximale Potential von pulvermetallurgisch hergestellten NiTi-Legierungen zu untersuchen, wurden HIP-Proben aus den NiTi-Pulvern mit den geringsten Verunreinigungsgehalten hergestellt und die mechanischen Eigenschaften im Zugversuch geprüft. Zum Einsatz kamen sowohl ein Ni-armes Pulver (NiTi-TLS03, 0,06 Gew. % O, 0,03 Gew. % C, nomineller Ni-Gehalt 49,7 At. %) als auch ein Ni-reiches Pulver (NiTi-TLS01, 0,04 Gew. % O, 0,02 Gew. % C, nomineller Ni-Gehalt 50,6 At. %). Die Verdichtung erfolgte in beiden Fällen bei 1050°C, 100 MPa und einer Haltezeit von 3 h. **Abbildung 6.14** zeigt das Ergebnis der Zugversuche im vollständig martensitischen ($T = 0^\circ\text{C}$) sowie im vollständig austenitischen Zustand ($T = 50^\circ\text{C}$). Um bei der Ni-reichen Legierung den Einfluss von Ni_4Ti_3 -Ausscheidungen, die bei der Ofenabkühlung von HIP-Temperatur nicht zu vermeiden sind, auf die mechanischen Eigenschaften auszuschließen, waren die Zugproben bei 950°C für 1 h lösungsgeglüht. Bei der Ni-armen Probe sind keine Ni_4Ti_3 -Ausscheidungen zu erwarten. Aus diesem Grund wurde auf eine Wärmebehandlung verzichtet.

Die Zugversuche zeigen, dass es bei pulvermetallurgischer Herstellung von NiTi-Proben möglich ist, den Formgedächtniseffekt vollständig auszunutzen sowie bei höheren Dehnungen

eine Verformung bis deutlich in den Bereich der irreversiblen plastischen Verformung zu erreichen.

Bei den Zugproben aus dem Ni-armen Pulver wurden Bruchspannungen im Bereich von 650 – 800 MPa gemessen, die Bruchdehnungen lagen im vollständig martensitischen Zustand bei ca. 8 %, im Austenit wurden ca. 11 % erreicht (**Abbildung 6.14a**).

Die vorliegende Bruchspannung von ca. 800 MPa und die zugehörige Bruchdehnung von ca. 14 % im austenitischen Zustand sowie von 19 % im martensitischen Zustand (**Abbildung 6.14b**) konnte gegenüber eigenen früheren Arbeiten [Sch03, Kro04] sowie relevanten Literaturwerten [Kat94] deutlich gesteigert werden. Der wesentliche Unterschied in der vorliegenden Arbeit war die Verringerung der Sauerstoff- und Kohlenstoffgehalte, wodurch deren wesentlicher Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften verdeutlicht wird. Eine weitere Ursache für die Verbesserung der mechanischen Eigenschaften ist die Tatsache, dass mit abnehmenden Verunreinigungsgehalten eine bessere Versinterung der Pulverpartikel beobachtet wird. Dies kann aus dem stärkeren Kornwachstum verunreinigungsarmer NiTi-Chargen bei ansonsten gleichen HIP-Parametern geschlossen werden [Men06].

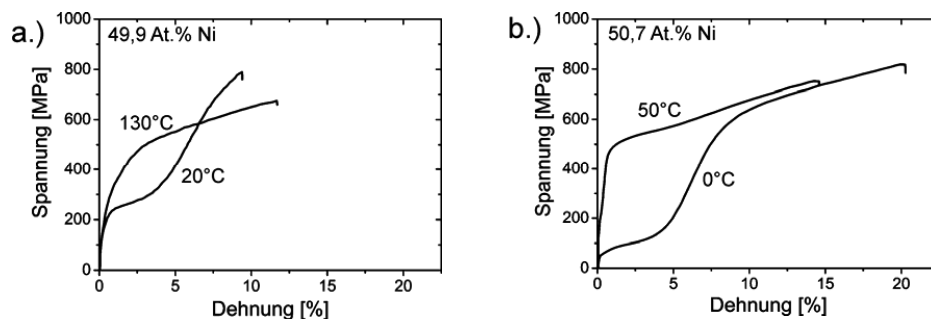


Abbildung 6.14: Zugversuche an HIP-Proben im vollständig martensitischen bzw. vollständig austenitischen Zustand **a.)** Ni-armes Pulver, Zugversuch im ofenabgekühlten Zustand (Pulver NiTi-TLS03, HIP-Parameter 1050°C, 100 MPa, 3h, Verunreinigungen im HIP-Zustand: 0,05 Gew. % O, 0,03 Gew. % C, Ni-Gehalt 49,9 At. %) [Men08a] **b.)** Ni-reiches Pulver, HIP-Probe lösungsgeglüht (Pulver NiTi-TLS01, HIP-Parameter 1050°C, 100 MPa, 3h, Lösungsglühen 950°C, 1h, Verunreinigungen im HIP-Zustand: 0,05 Gew. % O, 0,02 Gew. % C, Ni-Gehalt 50,7 At. %) [Men08].

Untersuchung des Bruchausgangs

Die wesentliche Bedeutung der $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}_x$ - bzw. TiC-Phasen auf die mechanischen Eigenschaften konnte durch eine Untersuchung des Gefüges in einem mit einer Zugvorrichtung ausgestatteten Rasterelektronenmikroskop verdeutlicht werden. Bereits bei geringen Dehnungen von ca. 5 % konnte die sauerstoffreiche, spröde $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}_x$ -Phase als Riss auslösend identifiziert werden (**Abbildung 6.15a**). Aufgrund der geringeren Größe wirken die TiC-Partikel deutlich seltener als Rissausgang. Bei höheren Dehnungen setzt sich der Bruch entlang der Oberfläche ehemaliger Pulverpartikel fort (**Abbildung 6.15b**). Dieser Rissverlauf ergibt sich aus der Tatsache, dass die obengenannten Fremdphasen $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}_x$ bzw. TiC nach dem HIP-Prozess bevorzugt fein verteilt auf den Oberflächen ehemaliger Pulverpartikel vorliegen (vgl. **Abbildung 6.5b,c**).

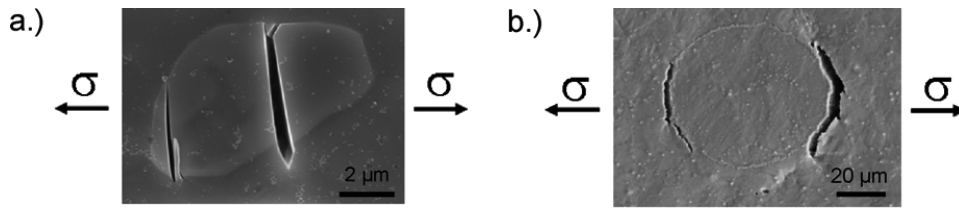


Abbildung 6.15: Bruchverhalten einer heißisostatisch gepressten NiTi-Legierung **a.)** Rissinitiation an den spröden $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}_x$ -Ausscheidungen, Dehnung ca. 5% **b.)** Rissfortpflanzung entlang den Oberflächen ehemaliger Pulverpartikel bei höheren Dehnungen (Pulver NiTi-Nan05, HIP-Parameter 1065°C, 100 MPa, 3h, Verunreinigungen im HIP-Zustand 0,10 Gew. % O, 0,07 Gew. % C) [Kro05, Men06].

Zugversuche an bei 1250°C nachgesinterten und lösungsgeglühten HIP-Proben

Bereits im Kapitel 5.2.1.4 wurde gezeigt, dass die Größe und Verteilung der spröden $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}_x$ - bzw. TiC-Phasen im Gefüge durch eine Nachsinterung bei hohen Temperaturen gezielt beeinflusst werden kann. Hierzu wurden die Proben nach dem HIP-Lauf bei 1250°C für 10 h im Vakuum nachgesintert (vergleichbar mit der Sinterung der MIM-Proben). Es wurde die bereits in **Abbildung 6.5d** gezeigte deutliche Vergrößerung der Fremdphasen erreicht, die sich wie bereits erwähnt bevorzugt in den Zwickeln zwischen ehemaligen Pulverpartikeln anlagerten. Durch die weitgehende „Reinigung“ der Korngrenzen von den spröden Phasen wurde eine weitere, deutliche Steigerung der Bruchdehnung trotz gleichbleibender Sauerstoff- und Kohlenstoffgehalte erreicht (**Abbildung 6.16**). Auch in diesem Fall wurden Zugversuche im vollständig martensitischen bzw. im vollständig austenitischen Zustand durchgeführt. Die Proben waren wiederum lösungsgeglüht, um den Einfluss von Ni_4Ti_3 -Ausscheidungen auf die mechanischen Eigenschaften auszuschließen. Durch die Vergrößerung der $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}_x$ - bzw. TiC-Phasen konnte eine weitere deutliche Steigerung der Bruchdehnung auf ca. 20 % im austenitischen Zustand und bis zu 30 % im martensitischen Zustand erreicht werden. Auch wenn die spröden $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}_x$ -Phasen bereits bei vergleichsweise niedrigen Dehnungen versagen, wird die Rissfortpflanzung durch den großen Abstand der Fremdphasen stark behindert. Als Resultat werden Bruchdehnungen erreicht, die mit den Bruchdehnungen schmelzmetallurgisch hergestellter NiTi-Zugproben konkurrieren können [Ser99].

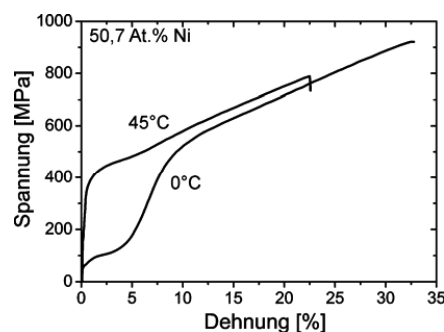


Abbildung 6.16: Zugversuche an bei 1250°C wärmebehandelten und anschließend lösungsgeglühten, Ni-reichen HIP-Proben im vollständig martensitischen bzw. vollständig austenitischen Zustand (Pulver NiTi-TLS01, HIP-Parameter 1050°C, 100 MPa, 3h, Wärmebehandlung 1250°C, 10h, Vakuum, Lösungsglühen 950°C, 1h, Verunreinigungen im HIP-Zustand: 0,05 Gew. % O, 0,02 Gew. % C, Ni-Gehalt 50,7 At. %) [Men08].

Untersuchung der Bruchflächen vor und nach der Wärmebehandlung bei 1250°C

Die erzielte Verbesserung der mechanischen Eigenschaften der HIP-Zugproben durch die Nachsinterung bei 1250°C wird auch durch einen Vergleich der Bruchflächen von Proben ohne und mit Wärmebehandlung verdeutlicht. Durch die Wärmebehandlung ändert sich das Bruchverhalten von interkristallinem zu transkristallinem Bruch (**Abbildung 6.17**).

Der interkristalline Bruch ist durch die Ausbildung von glatten Bruchflächen gekennzeichnet, die aus dem Fehlen von Gleitprozessen bei der Rissausbreitung resultieren (**Abbildung 6.17a**). Die Form der einzelnen Kristallite ist auf der Bruchfläche deutlich zu erkennen, was auf ein eher sprödes Bruchverhalten hinweist. Bei der wärmebehandelten Proben liegt tendenziell ein Mischbruch vor, der bevorzugt transkristallin verläuft. Das Bruchverhalten wird bestimmt durch das bereits bei geringen Dehnungen auftretende, spröde Versagen der Fremdphasen und den nachfolgenden duktilen Bruch der Matrix. Letzterer ist gekennzeichnet durch Gleitprozesse in Richtung der maximalen Scherkräfte, die im Idealfall in einem Winkel von 45° zur Hauptspannungsrichtung verlaufen. Im Bruchbild (**Abbildung 6.17b**) zeigt sich die für den duktilen Bruch typische Wabenstruktur mit vereinzelt vorliegenden spröden Fremdphasen am Wabengrund.

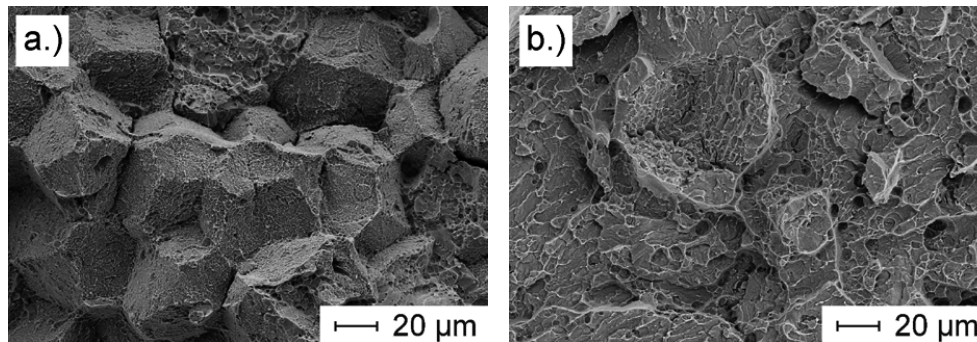


Abbildung 6.17: REM-Aufnahmen der Bruchflächen durch HIP hergestellter NiTi-Proben (Pulver NiTi-TLS01, HIP-Parameter 1050°C, 100 MPa, 3 h, Verunreinigungen nach HIP 0,05 Gew. % O, 0,02 Gew. % C, Ni-Gehalt 50,7 At. %) **a.)** Interkristallines Bruchverhalten einer NiTi-Probe im Zustand as-HIP [Men06]. **b.)** Transkristalline Bruchfläche einer HIP-Probe aus der gleichen Serie, die zusätzlich bei 1250°C für 10 h wärmebehandelt wurde [Men06a].

Einfluss der metastabilen Ni_4Ti_3 -Phase auf die mechanischen Eigenschaften

Bei den bisher untersuchten wurde die Ausscheidung der metastabilen Ni_4Ti_3 -Phase vermieden, indem entweder Ni-armes Pulver (Ni-Gehalt 49,9 At. %) verwendet wurde oder die Ni-reichen Proben (50,7 At. % Ni) bei 950°C, 1 h lösungsgeglüht und abgeschreckt vorlagen. Um den Einfluss der bei Ni-Gehalten > 50,5 At. % möglichen Ni_4Ti_3 -Ausscheidungen auf die mechanischen Eigenschaften gezielt zu untersuchen, wurden Proben aus den in den **Abbildungen 6.14b** und **6.16** gezeigten Serien einer Wärmebehandlung zur gezielten Ausscheidung der Ni_4Ti_3 -Phase unterzogen. Sowohl die Probe im Zustand „as HIPed“ als auch die zusätzlich bei 1250°C, 10 h nachgesinterte Probe wurden bei 950°C, 1h lösungsgeglüht, abgeschreckt und anschließend bei 450°C wärmebehandelt.

Bei der Probe im Zustand „as HIPed“ weist der Übergang von der einstufigen Phasenumwandlung zu einer zweistufigen Phasenumwandlung, die über die Bildung der sog. R-Phase

derselben Serie. Weiterhin wurde die Steifigkeit des Martensits nach dem Durchlaufen des Plateaus deutlich erhöht. In Folge brach die Probe vor dem Einsetzen einer deutlichen plastischen Verformung. Es wird deutlich, dass im vorliegenden Fall die gebildeten Ni_4Ti_3 -Ausscheidungen sowohl die Entzwilligung des Martensits als auch die bei höheren Dehnungen einsetzende Versetzungsbewegung im entzwilligten Martensit stark beeinflussen. Ein anderes Bild ergibt sich bei der bei 1250°C nachgesinterten Probe (**Abbildung 6.18d**). In diesem Fall zeigt die Ausscheidung der Ni_4Ti_3 -Phase weder einen Einfluss auf die Entzwilligung des Martensits noch auf die Bruchspannung bzw. -dehnung. Das Ergebnis steht im Einklang mit dem Ergebnis der DSC-Messung. Es wird vermutet, dass entweder ein geringerer Anteil an Ni_4Ti_3 -Ausscheidungen gebildet wurde als bei der nicht nachgesinterten Probe oder dass die Ausscheidungen sehr lokal in der Umgebung der weitgehend isolierten $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}_x$ - bzw. TiC-Sekundärphasen aufgetreten sind, wodurch die Verformung der Restmatrix von den Ausscheidungen nahezu unbeeinflusst erfolgte. Eine genauere Klärung des Sachverhalts durch Untersuchungen im Transelektronenmikroskop (TEM) stehen noch aus.

Zugversuche an MIM-Proben

Eine eindeutige Bewertung des Verformungsverhaltens von über das MIM-Verfahren hergestellten NiTi-Proben wird durch die Tatsache erschwert, dass neben den bei den HIP-Proben diskutierten Einflussgrößen zusätzlich noch die Restporosität berücksichtigt werden muss, die aus dem drucklosen Sinterprozess resultiert. **Abbildung 6.19** zeigt Zugversuche an ausgewählten MIM-Zugproben, aus denen die folgenden Rückschlüsse gezogen werden können.

- Auch bei über den MIM-Prozess hergestellten Zugproben ist es möglich, die Formgedächtniseffekte Pseudoplastizität und Pseudoelastizität vollständig auszunutzen. In ähnlicher Weise wie bei den HIP-Proben ist das Plateau im Vergleich zu schmelzmetallurgisch hergestellten Vergleichsproben kürzer und weist unter vergleichbaren Randbedingungen (Prüftemperatur, Ni-Gehalt) eine etwas höhere Steigung auf. Hierfür gelten wiederum die bereits weiter oben diskutierten Ursachen.
- Bei den Ni-armen Proben wurden selbst bei einer Restporosität von 15 % noch Bruchdehnungen von über 13 % erreicht (**Abbildung 6.19a**). Bei Proben der gleichen Serie, die aufgrund von Schwankungen der Verfahrensparameter nur eine Porosität von 12 % aufwiesen, lagen die Bruchdehnungen sogar bei ca. 17 % im austenitischen und bis zu 20 % im martensitischen Zustand (**Abbildung 6.19b**). Dies sind die höchsten Werte, die an drucklos gesinterten Zugproben im Rahmen dieser Arbeit erreicht wurden. Die Bruchspannung lag bei allen Ni-armen Proben bei ca. 400 MPa. Ursachen der vergleichsweise hohen Restporosität, (**Abbildung 6.20a**) sind die Verwendung der relativ groben Pulvercharge NiTi-TLS03 ($d_{10} = 7 \mu\text{m}$, $d_{50} = 21 \mu\text{m}$, $d_{90} = 40 \mu\text{m}$) sowie die geringere Sinteraktivität Ni-armer Pulverchargen.
- Werden feinere Ausgangspulverfraktionen und Ni-reiche Pulver benutzt, ist es möglich, die Restporosität drastisch zu reduzieren. Proben, die aus der Feinfraktion NiTi-Nan06 ($d_{10} = 3 \mu\text{m}$, $d_{50} = 8 \mu\text{m}$, $d_{90} = 21 \mu\text{m}$) hergestellt wurden, zeigten eine Restporosität von lediglich 3 % (**Abbildung 6.20b**). Trotzdem wurde nur eine Bruchdehnung von 6 – 7 % erreicht (**Abbildung 6.19c**). Da die Probe im ofenabgekühlten Zustand getestet wurde, kann die Überlagerung einer unkontrollierten Ausscheidung der Ni_4Ti_3 -Phase bei diesen Proben nicht ausgeschlossen werden. Das Ergebnis deutet jedoch daraufhin, dass der in diesem Fall deutlich höhere Anteil der $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}_x$ - bzw. TiC-Phasen einen wesentlich größeren Einfluss auf die Bruchdehnung hat als die Restporosität. Trotzdem ist auch die Restporosität für die mechanischen Eigenschaften als kritisch zu bewerten, da die von den Fremdphasen ausgehenden Risse sich bevor-

zugt über die Poren fortpflanzen und so die Rissausbreitung beschleunigt wird (**Abbildung 6.21**).

- Auch bei den Ni-reichen Pulvern konnte durch Verwendung geringer verunreinigter Ausgangspulver (NiTi-TLS02, 0,04 Gew.% O, 0,03 Gew.% C, $d_{10} = 8 \mu\text{m}$, $d_{50} = 22 \mu\text{m}$, $d_{90} = 41 \mu\text{m}$) im lösungsgeglühten Zustand eine deutliche Steigerung der Bruchdehnung auf ca. 10 % im austenitischen und ca. 16 % im martensitischen Zustand nachgewiesen werden (**Abbildung 6.19d**). Die Restporosität lag mit 10 % etwas niedriger als bei den aus dem Ni-armen Pulver (NiTi-TLS03) hergestellten Proben. Aufgrund der sehr ähnlichen Partikelgrößenverteilung ist die geringere Restporosität in erster Linie der höheren Sinteraktivität der Ni-reichen Pulvercharge zuzuschreiben. Die an den gesinterten Proben gemessenen Verunreinigungsgehalte waren mit 0,12 Gew. % O und 0,03 Gew. % C die niedrigsten Werte, die in der vorliegenden Arbeit für MIM-Proben erzielt wurden, so dass diese Probe den zurzeit erreichten Stand der Technik für über das MIM-Verfahren hergestellten NiTi-Formkörper repräsentiert.
- Ähnlich wie bei den HIP-Proben führt die gezielte Ausscheidung der Ni_4Ti_3 -Phase durch eine Wärmebehandlung bei 450°C , 1 h, zu einer deutlichen Reduzierung der Bruchdehnung und einem in allen Bereichen steileren Kurvenverlauf (**Abbildung 6.19d**).

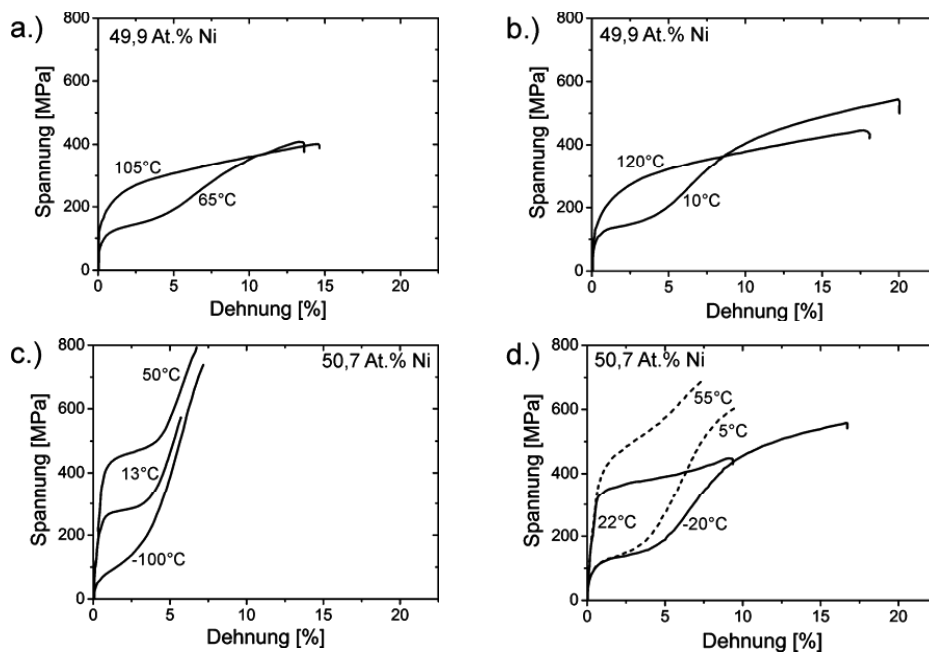


Abbildung 6.19: Zugversuche an NiTi-Proben, die durch MIM hergestellt wurden **a.)** Ni-arme Proben, Restporosität 15 % (Feedstock NiTi-TLS03-BS00, 1250°C , 5 h, 0,12 Gew. % O, 0,04 Gew. % C, 49,9 At. % Ni) **b.)** Ni-arme Proben, Restporosität 12 % (Feedstock NiTi-TLS03-BS00, 1250°C , 5 h, 0,12 Gew. % O, 0,04 Gew. % C, 49,9 At. % Ni) **c.)** Ni-reiche Proben, Restporosität 3 % (Feedstock NiTi-Nan06-BS00, 1250°C , 5 h, ofenabgekühlt, 0,26 Gew. % O, 0,08 Gew. % C, 50,6 At. % Ni) **d.)** Ni-reiche Proben, 10 % Porosität (Feedstock NiTi-TLS02-BS00, 1250°C , 5 h, durchgehende Linie: lösungsgeglüht 900°C , 1 h, gestrichelte Linie: Wärmebehandlung 450°C , 1 h, alle Proben 0,12 Gew. % O, 0,03 Gew. % C, 50,7 At. % Ni) [Men08, Men08b].

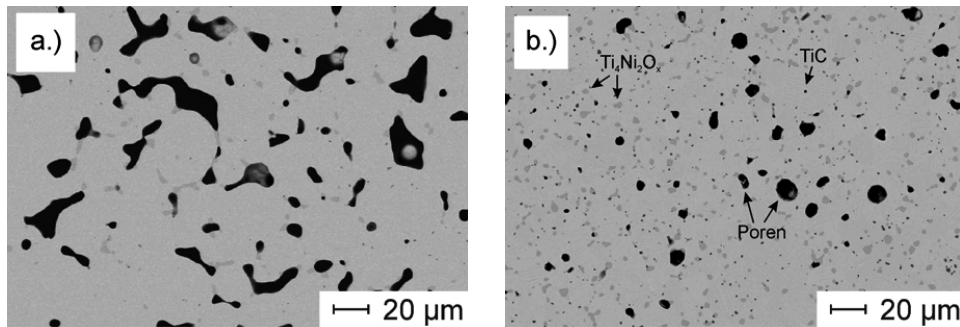


Abbildung 6.20: Gefüge der Zugproben **a.)** Ni-arme Probe, Restporosität 12 %, Bruchdehnung im Martensit mindestens 13 % (Feedstock NiTi-TLS03-BS00, 1250°C, 5 h, 0,12 Gew. % O, 0,04 Gew. % C, 49,9 At. % Ni) **b.)** Ni-reiche Probe, Restporosität 3 %, Bruchdehnung im Martensit 6 % (Feedstock NiTi-Nan06-BS00, 1250°C, 5 h, ofenabgekühlt, 0,26 Gew. % O, 0,08 Gew. % C, 50,6 At. % Ni) [Men06a].

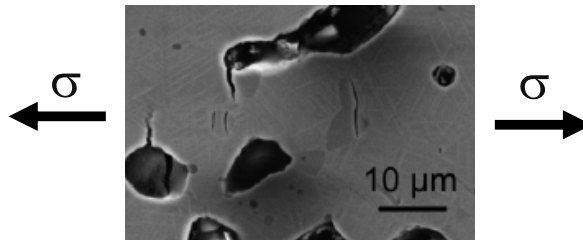


Abbildung 6.21: Rissfortpflanzung entlang von Poren bei durch das MIM-Verfahren hergestellten Zugproben (Feedstock NiTi-Nan05-BS00, 1270°C, 5 h, 0,16 Gew.% O, 0,10 Gew.% C) [Kro05].

Zyklische Belastung von NiTi-Zugproben ohne Platzhalter

Die mechanische Ermüdung pulvermetallurgisch hergestellter MIM-Zugproben wurde an Proben untersucht, die einen vergleichsweise hohen Verunreinigungsgehalt aufwiesen (Feedstock NiTi-Nan06-BS00, 0,26 Gew. % O, 0,08 Gew. % C, 50,6 At. % Ni). Das zugehörige Gefüge wurde bereits in **Abbildung 6.20b** gezeigt. Die Bruchdehnung im statischen Zugversuch lag bei ca. 6 – 7 % (vgl. **Abbildung 6.19c**). Die zyklischen Zugversuche wurden im vollständig pseudoelastischen Bereich ($A_f = 20^\circ\text{C}$) bei verschiedenen Temperaturen (20°C, 30°C und 40°C) mit einer Verformungsrate von 0,1 mm/min jeweils bis zu einer Dehnung von 2 % durchgeführt. Nach jedem Belastungszyklus wurde wieder vollständig entlastet. **Abbildung 6.22** zeigt die Ergebnisse der Ermüdungstests in Abhängigkeit der Prüftemperatur. Erwartungsgemäß nimmt das Spannungsniveau des Plateaus mit der Prüftemperatur zu. Für alle Prüftemperaturen gilt, dass vor allem zu Beginn der zyklischen Versuche die Steigung des Plateaus mit zunehmender Zyklenzahl zunimmt. Entgegengesetzt dazu nimmt der Spannungswert, bei dem die spannungsinduzierte Phasenumwandlung einsetzt, sowie die Hysterese, die ein Maß für die bei der reversiblen Phasenumwandlung dissipierten Energie darstellt, mit der Zyklenzahl ab. Erst bei höheren Zyklenzahlen (>15) stabilisiert sich bei allen Prüftemperaturen das Umwandlungsverhalten und es kommt kaum noch zu Änderungen. Die Stabilisierung des Spannungs-Dehnungs-Verlaufes und die Verkleinerung der Hysterese sind in ähnlicher Form von schmelzmetallurgischem NiTi bekannt [Hec02, Egg04]. Ebenso wurde gezeigt, dass die Größe der Hysterese mit steigender Prüftemperatur abnimmt. Wie beim schmelzmetallurgischen Material verläuft die Rückumwandlung nicht vollständig reversibel. Als Ursache hierfür wird in der Literatur die Akkumulation und Neuorientierung von Verset-

zungen diskutiert [Hec02, Egg04]. Weiterhin wird erwartet, dass durch die Zunahme der Versetzungsdichte ein Teil des Martensits stabilisiert wird, so dass der Anteil des Gefüges abnimmt, der an der Phasenumwandlung beteiligt ist. Die geringste bleibende Restdehnung beim mechanischen Zyklieren ergibt sich bei einer Prüftemperatur von 30°C. Da für NiTi-Anwendungen, die auf der Pseudoelastizität basieren, eine möglichst vollständige Rückumwandlung erwünscht ist, besitzt das vorliegende Legierungssystem bei dieser Temperatur die günstigsten Eigenschaften. Ein Unterschied zu den schmelzmetallurgisch hergestellten Proben ist der Anstieg der Steigung des Plateaus mit zunehmender Zyklenzahl. Die Ursache hierfür ist eine Verfestigung des Werkstoffs, die mit großer Wahrscheinlichkeit durch eine Behinderung der Versetzungsbewegung durch den hohen Anteil an $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}_x$ - bzw. TiC-Sekundärphasen erklärt werden kann. Trotz des im Vergleich zu schmelzmetallurgisch hergestellten Zugproben hohen Anteils an $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}_x$ - bzw. TiC-Sekundärphasen tritt auch bei hohen Zyklenzahlen von über 50 Zyklen kein vorzeitiges Versagen der Zugproben auf. Werden die mechanischen Zyklen unter den vorliegenden Randbedingungen durchgeführt, lassen die durch MIM hergestellten NiTi-Proben keine Nachteile gegenüber den schmelzmetallurgischen Proben erwarten.

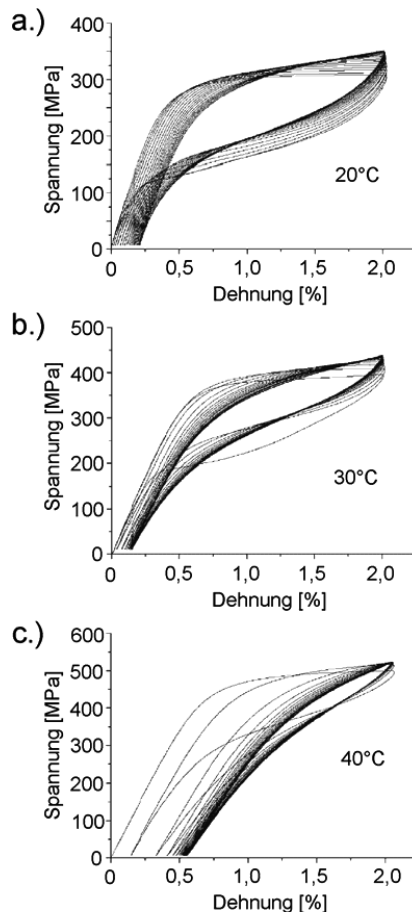


Abbildung 6.22: Zyklische, weggeregelte Zugversuche an vollständig austenitisch vorliegenden Zugproben, hergestellt durch MIM (NiTi-Nan06-BS00, 1250°C, 5 h, ofenabgekühlt, 0,26 Gew. % O, 0,08 Gew. % C, 50,6 At. % Ni) [Kro05a].

Bewertung der Ergebnisse der Zugversuche

Um das Potential der endkonturnahen Formgebung von NiTi-Bauteilen durch pulvermetallurgische Verfahrenstechniken vollständig nutzen zu können, ist es notwendig, den besten Kompromiss in Bezug auf Verunreinigungsgehalte und Restporosität zu finden. Bei Restporositäten im Bereich 10 – 12 % werden bereits aussichtsreiche mechanische Eigenschaften erreicht, die eine vollständige Ausprägung der Formgedächtniseigenschaften umfassen. Es ist jedoch zu beachten, dass bei diesen Porositäten in der Regel noch nach außen hin offene Poren vorliegen, was für die spätere Anwendung von Nachteil sein kann. Für die in **Kapitel 6.1** beschriebene Fußklammer ist z.B. eine offene Porosität unerwünscht, da ein mögliches Einwachsen des Knochens in die Poren dessen spätere Entfernung beeinträchtigen würde. Grundsätzlich erscheint es vorteilhaft, die über MIM hergestellten NiTi-Bauteile vor dem Einsatz lösungszuglügen, da auf diese Weise eine höhere Betriebssicherheit in Folge größerer Bruchdehnungen vorliegt. Die in der Arbeit erreichten Bruchdehnungen von 10 – 12 % für drucklos gesinterte MIM-Zugproben stellen eine deutliche Verbesserung gegenüber den in der Literatur für pulvermetallurgisch hergestellte NiTi-Zugproben beschriebenen Werte [Kat94, Due94]. Im vorliegenden Fall ist auch der zweite elastische Bereich vollständig ausgeprägt und die Proben zeigen in der Regel noch eine deutliche plastische Verformung vor Eintreten des Bruchs.

Die Plateaulänge gibt letztendlich die maximal für den Formgedächtniseffekt ausnutzbare Dehnung an. Diese beträgt bei den in dieser Arbeit pulvermetallurgisch hergestellten Zugproben ungefähr 4 %. Weiterhin zeigt der Kurvenverlauf im Bereich des Plateaus eine Steigung, d.h. für die fortschreitende Ausrichtung der Martensit-Varianten in Belastungsrichtung wird eine zunehmende Spannung benötigt. Im Vergleich dazu liegen die Plateaulängen von über die schmelzmetallurgische Route hergestellten Zugproben zwischen 4 % und 8 % [Kat94, Joh98, Ots98]. Als Ursache für die geringere Plateaulänge pulvermetallurgisch hergestellter NiTi-Proben werden die fein verteilten Oxid- und Karbidphasen vermutet, die den Fortschritt der Phasenumwandlung behindern. Weiterhin liegt im pulvermetallurgischen Gefüge eine sehr homogen verteilte Ausrichtung der NiTi-Kristallite vor, so dass keine Vorzugsorientierung der Kristallite wie z.B. in umgeformten Drähten vorliegt. Eine Vorzugsorientierung ermöglicht bei günstiger Kristallorientierung eine größere Plateaulänge. Da nach Tautzenberger [Tau88] und Hodgson [Hod00] üblicherweise jedoch nur maximal 3 % des Plateaus für technische Anwendungen genutzt werden, ist die bei pulvermetallurgischer Herstellung erreichte Plateaulänge für die meisten Anwendungen ausreichend. Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass die Betriebssicherheit bei Verformungen bis in den irreversiblen plastischen Bereich geringer ist und derartige Verformungen z.B. durch geeignete Konstruktion vermieden werden müssen.

Statische Druckversuche an hochporösen NiTi-Formkörpern

Statische Druckversuche in Abhängigkeit von der Porosität

Um das grundlegende Verformungsverhalten von makroporösen NiTi-Formkörpern in Abhängigkeit von der Porosität zu untersuchen, wurden weggeregelte Stauchungsversuche bis zu einer Deformation von 50 % durchgeführt. **Abbildung 6.23** zeigt den Verlauf der Spannungs-Stauchungs-Kurven in Abhängigkeit von der Porosität. Beim Kurvenverlauf fällt auf, dass unabhängig von der Porosität kein ausgeprägtes Spannungsplateau auftritt. Offensichtlich liegt ein fließender Übergang zwischen der anfänglich rein elastischen Verformung, der bei höheren Stauchungen einsetzenden pseudoelastischen bzw. pseudoplastischen Verformung sowie der bei hohen Stauchungen auftretenden irreversiblen plastischen Verformung vor. **Ta-**

belle 6.6 fasst die wesentlichen Kennwerte hochporöser NiTi-Druckproben zusammen [Köh09].

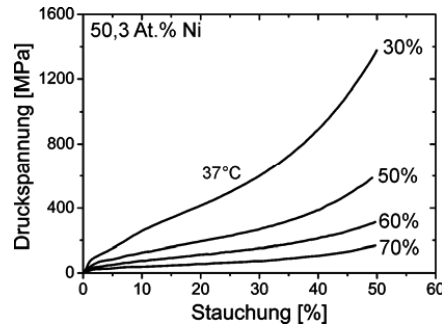


Abbildung 6.23: Einfluss der Gesamtporosität der makroporösen NiTi-Proben auf das Verformungsverhalten im vollständig austenitischen Zustand ($A_f = 26^\circ\text{C}$) unter Druck bei 37°C (warmgepresster Feedstock NiTi-Nan07-BS00-NaCl02, Platzhalteranteil 30, 50, 60 und 70 Vol.%, Sinterparameter 1250°C , 10 h, Vakuum, Ni-Gehalt 50,3 At. %) [Köh09].

Tabelle 6.6: Zusammenfassung der mechanischen Kennwerte von makroporösen NiTi-Proben unter Druckbeanspruchung, Einfluss der Porosität auf das Verformungsverhalten unter Druck bei 37°C (warmgepresster Feedstock NiTi-Nan07-BS00-NaCl02, Platzhalteranteil 30, 50, 60 und 70 Vol.%, Sinterparameter 1250°C , 10h, Vakuum, Ni-Gehalt 50,3 At. %) [Köh09].

Platzhalteranteil [Vol.%]	E-Modul [GPa]	25%-Stauchgrenze σ_{25} [MPa]	50%-Stauchgrenze σ_{50} [MPa]
30	14,7	499	1374
50	6,6	228	607
60	3,5	134	316
70	1,8	66	172

Be- und Entlastungszyklen

Abbildung 6.24 vergleicht die Ergebnisse von weggeregelten Laststeigerungsversuchen an einer porösen NiTi-Probe und einer porösen Ti-Probe. Beide Proben waren mit der gleichen Platzhalterfraktion (NaCl02, Partikelgröße 300 – 600 μm) hergestellt und wiesen eine Gesamtporosität von ca. 51% auf. Die NiTi-Probe lag bei der Prüftemperatur von 37°C im vollständig austenitischen Zustand ($A_f = 26^\circ\text{C}$) vor. Die poröse Ti-Probe zeigte das typische, aus ähnlichen Untersuchungen bekannte Verformungsverhalten duktiler Ti-Schäume [Imw07], bei denen die Steigung der Kurve während der Be- und Entlastungszyklen im wesentlichen durch den E-Modul bestimmt ist und während der Be-/Entlastung keine Hysterese auftritt (**Abbildung 6.24b**). Im direkten Vergleich ist das Verformungsverhalten der porösen NiTi-Probe durch den geringeren E-Modul und die niedrigere Plateauspannung gekennzeichnet. Dieses Ergebnis ist nicht unerwartet, wenn die mechanischen Eigenschaften der Grundwerkstoffe betrachtet werden. Überraschend hingegen ist die Tatsache, dass die poröse NiTi-Probe selbst bei einer Stauchung von 50 %, bei der bereits eine starke plastische Deformation vorlag, noch einen deutlichen Anteil an Pseudoelastizität aufwies. Dieser Sachverhalt wurde durch die deutlich ausgeprägte Hysterese bei der Be- und Entlastung belegt (**Abbildung 6.24a**). Zum gegenwärtigen Zeitpunkt werden vergleichbare Ergebnisse mit Stauchungen bis 50 % in der Literatur nicht berichtet. Im nächsten Abschnitt folgt eine detaillierte Untersuchung des beobachteten Werkstoffverhaltens.

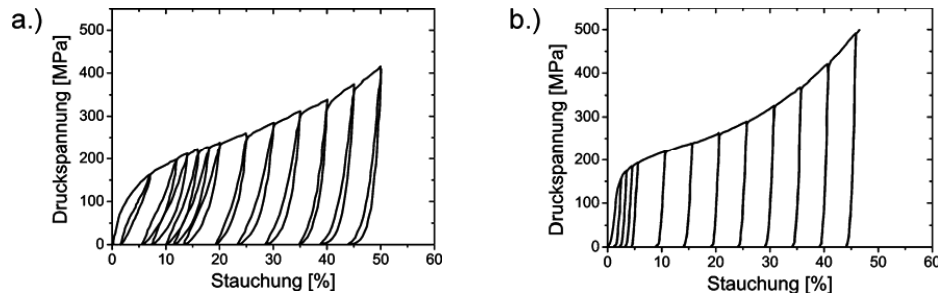


Abbildung 6.24: Be- und Entlastungszyklen an porösem NiTi und Titan bei 37°C mit einer konstanten Verformungsrate von 0,5 mm/min bis zu einer maximalen Stauchung von 50 % **a.)** NiTi, Porosität 51 Vol. % (Feedstock NiTi-TLS02-BS00-NaCl02-50, 1250°C, 10 h, 0,14 Gew.% O, 0,04 Gew.% C, 50,6 At. % Ni) **b.)** Ti, Porosität 51 Vol. % (Feedstock Ti-TLS01-BS00-NaCl02-50, 1300°C, 3 h, 0,35 Gew.% O, 0,04 Gew.% C) [Köh09, Bra11].

Einwegeffekt, Pseudoelastizität, Dämpfung

Abbildung 6.25a zeigt eine typische Belastungs-/Entlastungskurve einer gesinterten NiTi-Probe mit 51 Vol. % Porosität bis zu einer Verformung von 2%. Die Rückverformung der Probe ($\epsilon_{\text{rev.}}$) bei Entlastung ist ein Indiz für die vollständig ausgeprägte Pseudoelastizität bei moderaten Stauchungen. Auf eine gesonderte Darstellung der rein elastischen Anteile bei der Rückverformung wurde in dieser Arbeit verzichtet, so dass der Wert $\epsilon_{\text{rev.}}$ auch die elastische Rückfederung enthält. Zum Vergleich tritt bei einer porösen Titan-Probe, die über die gleiche Methode mit ähnlicher Porosität hergestellt war, bei einer Stauchung von 2 % bereits eine irreversible plastische Verformung von über 1 % auf. Bis zu einer maximalen Stauchung von 4 % kann der Anteil an irreversibler, plastischer Verformung ($\epsilon_{\text{irrev.}}$) noch weitgehend vernachlässigt werden (**Abbildung 6.25b**). Eine Vorverformung der Probe auf 16 % führt bereits zu einer deutlichen irreversiblen plastischen Verformung ($\epsilon_{\text{irrev.}}$) von ca. 10 %. Trotzdem verbleibt ein pseudoelastischer Anteil ($\epsilon_{\text{rev.}}$) von 6 %. Ein ähnlich hoher pseudoelastischer Anteil wurde bis zu Stauchungen von 30% beobachtet, danach kam es zu einem Abfall der pseudoelastischen Anteile (**Abbildung 6.25e**).

In der **Abbildung 6.25d** sind die verschiedenen Arten der Energieabsorption gezeigt. Die Energieabsorption setzt sich zusammen aus einem Anteil reversibel absorbierter Energie ($E_{\text{rev.}}$), die bei Entlastung wieder vollständig an das System zurückgegeben wird, einem Anteil an dissipierter Arbeit ($W_{\text{diss.}}$), die verrichtet werden muss, um die reversible Austenit-Martensit-Umwandlung zu initiieren, sowie einem Anteil an absorbierter Arbeit ($W_{\text{abs.}}$), die für die plastische Deformation der Probe aufgebracht werden muss. Bei einer moderaten Stauchung von 4 % liegt der Betrag der dissipierten Arbeit $W_{\text{diss.}}$ bei 0,5 MJ/m³. Zum Vergleich liegt der Anteil der elastisch absorbierten Energie $E_{\text{rev.}}$, der bei der Rückverformung wieder an das System zurückgegeben wird, mit etwa 2 MJ/m³ deutlich höher. Bei einer Verformung von 16 % ist die insgesamt aufzubringende Arbeit die Summe aus der dissipierten Arbeit $W_{\text{diss.}}$ = 2 MJ/m³ sowie der für die plastische Deformation verrichtenden Arbeit $W_{\text{abs.}}$ = 16 MJ/m³. Es ergibt sich ein Gesamtbetrag der zu verrichtenden Arbeit von $W_{\text{ges.}}$ = 18 MJ/m³. Auch in diesem Fall liegt noch ein Anteil an elastisch absorbierter Energie $E_{\text{rev.}}$ von 4 MJ/m³ vor. Bei noch höheren Verformungen bis 40 % bleiben die Werte für $E_{\text{rev.}}$ und $W_{\text{diss.}}$ nahezu konstant (**Abbildung 6.25f**), während die für die plastische Verformung aufzuwendende Arbeit $W_{\text{abs.}}$ immer deutlicher überwiegt. Liegt das Verhältnis $W_{\text{diss.}}:W_{\text{abs.}}$ bei einer Stauchung von 10 % noch bei 1:3, verringert es sich auf 1:50, wenn die Stauchung auf 50 % erhöht wird. Trotzdem kann der noch vorhandene Restanteil der durch die Phasenumwand-

lung dissipierten Arbeit auch bei hohen plastischen Verformungen z.B. noch für die Dämpfung von Schockwellen in ballistischen Anwendungen genutzt werden [Jar08, Pau09]. Hierzu sind in Zukunft detailliertere Untersuchungen geplant.

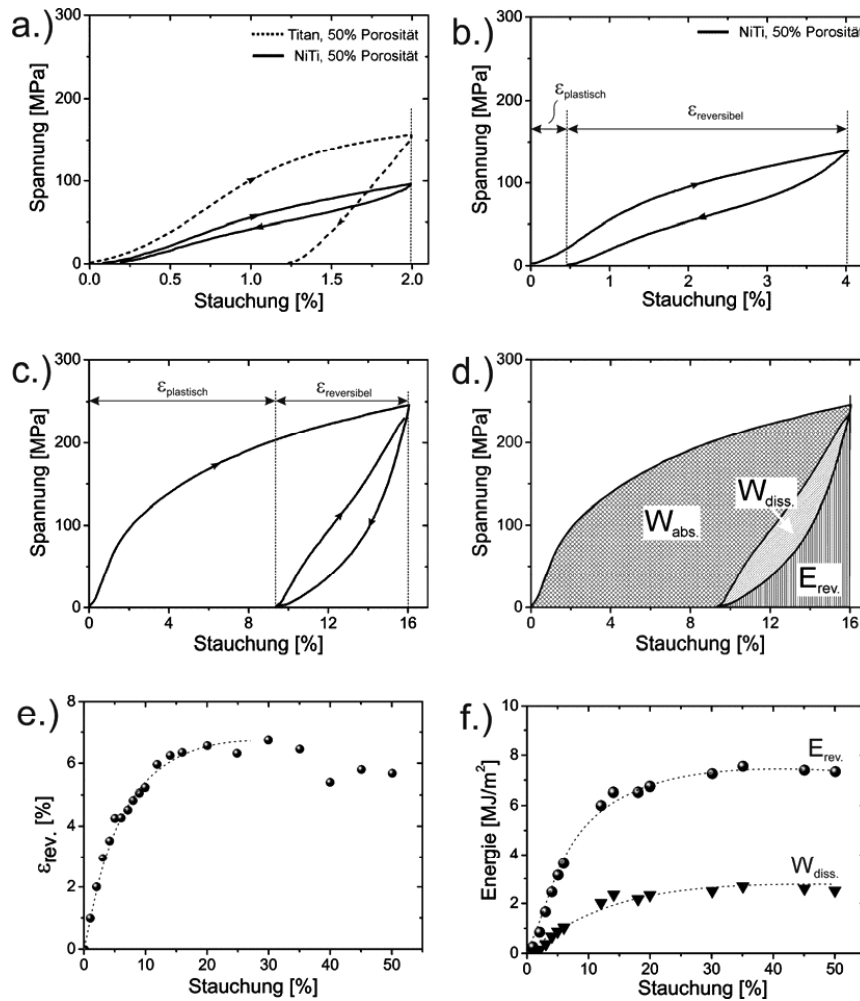


Abbildung 6.25: Be- und Entlastungszyklen einer NiTi-Probe und einer Ti-Probe mit gleicher Porosität von 51 Vol. % bei 37°C (Feedstock NiTi-TLS02-BS00-NaClO2-50, 1250°C, 10h, 0,14 Gew.% O, 0,04 Gew.% C, 50,6 At.% Ni, Feedstock Ti-TLS01-BS00-NaClO2-50, 1300°C, 3 h, 0,25 Gew.% O, 0,05 Gew.% C) **a.)** vollständiger Formrückgang bei 2 % Stauchung **b.)** einsetzende plastische Verformung bei 4 % Stauchung **c.)** Belastungszyklus nach einer Vorverdichtung von 16 % **d.)** Anteile der reversibel absorbierten Energie (E_{rev}), der bei der Phasenumwandlung dissipierten Arbeit W_{diss} , sowie der durch plastische Verformung absorbierten Arbeit W_{abs} . **e.)** Anteile reversibler Rückverformung ϵ_{rev} in Abhängigkeit von der Stauchung **f.)** Anteile der reversibel absorbierten Energie E_{rev} , sowie der dissipierten Arbeit W_{diss} , in Abhängigkeit von der Stauchung [Köh09, Bra11].

Bei hohen Deformationen nähert sich das Verformungsverhalten poröser NiTi-Formkörper immer mehr dem Verhalten konventioneller Metallschäume an, die große Energiebeträge durch massive plastische Deformation absorbieren [Ban01]. **Tabelle 6.7** vergleicht die spezifischen Werte für E_{rev} , W_{diss} und W_{abs} von NiTi-Proben und Titan-Proben, die mit vergleich-

baren Parametern und einer Porosität von ca. 51 % über das MIM-Verfahren hergestellt wurden. Es wird deutlich, dass für den NiTi-Formkörper in allen Bereichen die reversibel absorbierte Energie $E_{rev.}$, die bei Entlastung wieder an das System zurückgegeben wird, signifikant höher liegt als die durch Phasenumwandlung dissipierte Arbeit $W_{diss.}$.

Tabelle 6.7: Unterschiedliche Anteile der Energieabsorption von NiTi- und Ti-Formkörpern, die durch MIM mit gleicher Porosität von 51% hergestellt wurden: Elastische, reversible Energieabsorption $E_{rev.}$, bei der Phasenumwandlung dissipierte Arbeit $W_{diss.}$, für plastische Deformation benötigte Arbeit $W_{abs.}$ (Feedstock NiTi-TLS02-BS00-NaCl02-50, Sinterparameter 1250°C, 10 h, 0,14 Gew.% O, 0,04 Gew.% C, 50,6 At.% Ni, Feedstock Ti-TLS01-BS00-NaCl02-50, Sinterparameter 1300°C, 3h, Vakuum, 0,25 Gew.% O, 0,05 Gew.% C).

Stauchung [%]	NiTi, 50,6 At.% Ni, 51 % Porosität			Titan, 51% Porosität
	$E_{rev.}$ [MJ/m ³]	$W_{diss.}$ [MJ/m ³]	$W_{abs.}$ [MJ/m ³]	$W_{abs.}$ [MJ/m ³]
6	3,6	1,0	6	9
25	6,8	2,4	47	55
50	7,4	2,5	128	156

Ein Mechanismus, um das spezifische Verformungsverhalten von pseudoelastischen NiTi-Schäumen zu beschreiben, wird in **Abbildung 6.26** vorgeschlagen. Von konventionellen Metallschäumen ist bekannt, dass die Deformation durch Versagen einzelner Ebenen voranschreitet. Ein ähnliches Verhalten wird auch bei den NiTi-Schäumen vermutet, jedoch ist hier der irreversible plastischen Deformation eine pseudoelastische Verformung der NiTi-Stege vorgelagert. Die pseudoelastische Deformation beginnt in der Ebene, die im Mittel die geringsten Wanddicken und eine bevorzugte Ausrichtung der Sinterstege in Richtung der Krafteinleitung aufweist. Bei moderaten Stauchungen führt die pseudoelastische Verformung dieser Ebene nach der Entlastung zu einem beinahe vollständigen Formrückgang (**Abbildung 6.26a**). Mit steigendem Verformungsgrad kommt es ausgehend von den Ebenen mit den im Mittel geringsten Wandstärken zu einer plastischen Deformation, die zum Versagen der Sinterstege durch Rissbildung führt (**Abbildung 6.26b**). Gleichzeitig setzt in Ebenen mit dickeren Wandstärken erst jetzt die pseudoelastische Verformung ein, die für das Vorliegen des Formgedächtniseffekts auch bei hohen Stauchungen verantwortlich ist.

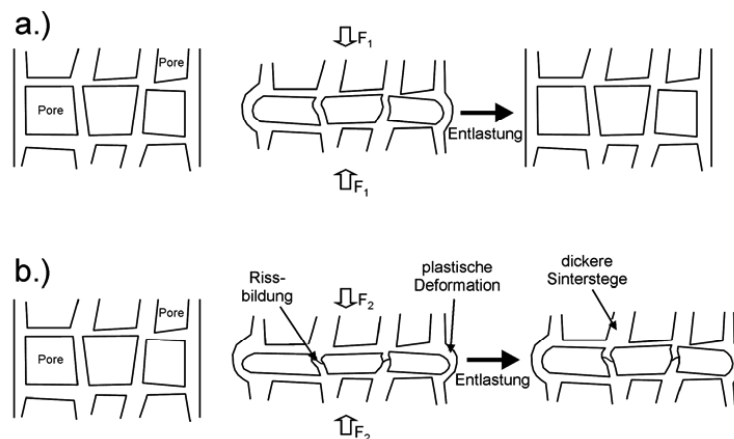


Abbildung 6.26: Vorschlag für den Verformungsmechanismus von pseudoelastischem, porösen NiTi **a.)** Die pseudoelastische Verformung setzt in Porenebenen ein, die im Mittel die geringsten Wandstärken aufweisen. **b.)** Bei höheren Verformungsgraden tritt eine gleichzeitige plastische Verformung der dünnwandigen Stege und beginnende pseudoelastische Verformung von Porenebenen mit größerer Wandstärke auf [Köh09].

Zyklische Ermüdung der Pseudoelastizität an hochporösen NiTi-Formkörpern

Die Ermüdung der Pseudoelastizität wurde durch Belastungs-/Entlastungszyklen mit einer vergleichsweise hohen Frequenz von 1 Hz (Verformungsrate 43 mm/min) untersucht. In jedem Zyklus erfolgte eine Stauchung bis 4 % (**Abbildung 6.27a**). Für eine potentielle Anwendung als Knochenersatzwerkstoff ist dieser Test aufgrund der deutlich geringeren Elastizität des Knochens ziemlich harsch, er gibt jedoch einen guten Einblick in die Versagensmechanismen der hochporösen NiTi-Strukturen. Nach 1000 Belastungs-/Entlastungszyklen war die pseudoelastische Rückverformung bereits auf etwa 3 % reduziert. Nach 230.000 Lastzyklen wurde lediglich noch eine verbleibende Rückverformung von etwa 1 % gefunden. Waren die Proben vor der eigentlichen Durchführung der Belastungs-/Entlastungszyklen bereits auf 16 % vorverformt, wurde ein komplettes Versagen der Proben bereits nach 900 Zyklen nachgewiesen (**Abbildung 6.27b**).

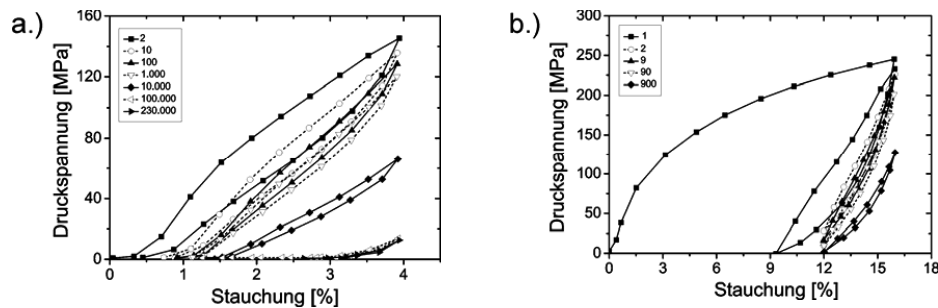


Abbildung 6.27: a.) Ermüdung der pseudoelastischen Eigenschaften von porösem NiTi (51 Vol. % Porosität) bei einer zyklischen Belastung bis 4 % in Abhängigkeit von der Zyklenzahl b.) gleiche Messung nach einer Vorverformung von 16 % in Abhängigkeit von der Zyklenzahl (Feedstock NiTi-TLS02-BS00-NaCl02-50, Sinterparameter 1250°C, 10 h, 0,14 Gew.% O, 0,04 Gew.% C, 50,6 At.% Ni) [Köh09, Bra11].

Abbildung 6.28 zeigt, dass mit zunehmender Zyklenzahl die reversibel elastisch absorbierte Energie E_{rev} , sowie die dissipierte Energie E_{diss} , deutlich abnehmen. Als wesentliche Ursache hierfür wird die mit der Zyklenzahl zunehmende Erhöhung der Versetzungsdichte im NiTi-Netzwerk gesehen, die die Rückumwandlung des Martensits behindert und mit zunehmender Zyklenzahl einen Anstieg des Restmartensitgehalts im Gefüge erwarten lässt. Da die dissipierte Energie mit der Zyklenzahl stärker abnimmt als die reversibel absorbierte Energie, liegt auch eine abnehmende Dämpfungskapazität vor.

Ursache für die Abnahme der Pseudoelastizität sind Schädigungen des Gefüges, die während der Verformung auftreten. **Abbildung 6.29** zeigt das Gefüge der porösen NiTi-Probe nach 230.000 Zyklen bis zu 4 % Deformation. Es ist offensichtlich, dass die Bildung von Mikrorissen ein wesentlicher Grund für das Versagen der Proben ist. Wie schon in früheren Studien berichtet [Men06], werden diese Mikrorisse in erster Linie an den spröden $Ti_4Ni_2O_x$ -Ausscheidungen sowie an Rauigkeiten der Stegoberfläche initiiert. Die Mikroporosität innerhalb der Sinterstege liefert einen weiteren Beitrag zum Versagen der Proben, da sie in erster Linie einen Einfluss auf die Rissausbreitung nimmt. Eine deutliche Verbesserung der mechanischen Eigenschaften erscheint schwierig, da sich die Oxidphasen aufgrund des benötigten hohen Bindergehalts beim MIM-Prozess nur bedingt verringern lassen. Eine Glättung der Sinterstege wäre durch den Einsatz feinerer Pulverchargen möglich, diese besitzen jedoch in

der Regel höhere Verunreinigungsgehalte und führen so wiederum zu einer Erhöhung der $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}_x$ -Ausscheidungen. Ein möglicher Ansatz zumindest zur Verringerung der Mikroporosität ist die Einführung eines dritten Legierungselements (z.B. Nb in geringen Anteilen < 3 At.%), das beim Sintern die Verdichtung der Sinterstegen durch Bildung von Flüssigphasen unterstützt und ggf. den Sauerstoff gettert [Ban10]. Entsprechende Versuche wurden in der vorliegenden Arbeit bisher noch nicht durchgeführt.

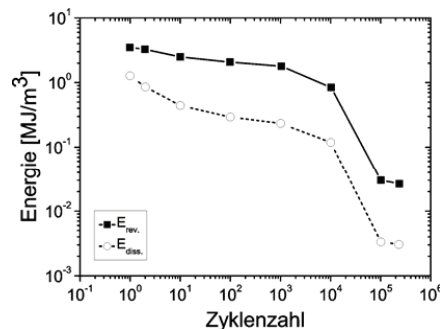


Abbildung 6.28: Abhängigkeit der elastisch absorbierten und der dissipierten Energie von der Zyklenzahl (Feedstock NiTi-TLS02-BS00-NaCl02-50, Sinterparameter 1250°C, 10 h, 0,14 Gew.% O, 0,04 Gew.% C, 50,6 At.% Ni) [Köh09].

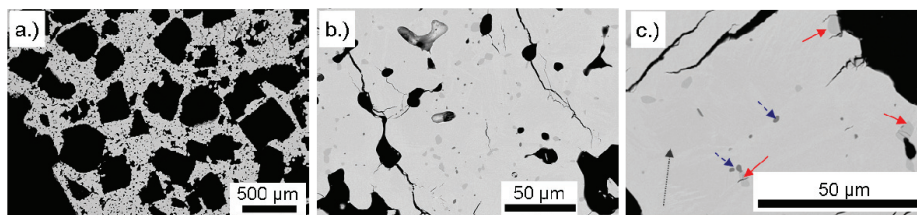


Abbildung 6.29: Gefügeanalyse durch REM nach 230.000 Lastzyklen bis 4 % Stauchung. Risse werden hauptsächlich an den $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}_x$ -Phasen sowie an Mikroporen initiiert. a.) Übersichtsaufnahme der porösen Struktur b.) Vergrößerte Struktur der Mikroporen, die den Rissausgang und -fortschritt beeinflussen c.) Detailaufnahme eines Sinterstegs mit Phasenanalyse (schwarzer Pfeil = NiTi-Matrix, roter Pfeil = $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}_x$, blauer, gestrichelter Pfeil = TiC, Feedstock NiTi-TLS02-BS00-NaCl02-50, 1250°C, 10 h, 0,14 Gew.% O, 0,04 Gew.% C, 50,6 At.% Ni) [Köh09, Köh11].

Zusätzlich zu der oben diskutierten, weggeregelten Ermüdung der makroporösen NiTi-Proben (Porosität 51 %), die bei einer konstanten Temperaturen von 37°C mit verhältnismäßig geringen Frequenzen und hohen Amplituden durchgeführt wurde, erfolgten an warmgepressten NiTi-Proben mit einer Porosität von 60 % (Feedstock NiTi-Nan07-BS00-NaCl02-60, 50,3 At.% Ni) kraftgeregelte Druckschwellversuche mit einer Frequenz von 50 Hz bei Raumtemperatur [Köh09]. In diesem Fall lag die maximale Zyklenzahl bei $4 \cdot 10^6$. Die gewählten Maximalspannungen wurden basierend auf vorher durchgeführten, statischen Druckversuchen gewählt und lagen bei $0,4 \cdot \sigma_{d0,2}$, $0,6 \cdot \sigma_{d0,2}$ und $0,8 \cdot \sigma_{d0,2}$ ($\sigma_{d0,2} = 25 \text{ MPa}$). Bei allen Spannungswerten versagte auch nach dem Erreichen der maximalen Zyklenzahl keine der untersuchten Proben. Durch eine Präzisionswaage (0,001 g) wurde zusätzlich nachgewiesen, dass kein Masseverlust der Proben vorlag. Mit steigender Belastung wurde eine zunehmende Verformung der Proben nach Durchlaufen der Lastzyklen gemessen (0,1 % bei $0,4 \cdot \sigma_{d0,2}$, 0,7 % bei

0,6· $\sigma_{d0,2}$ und 1,4 % bei 0,8· $\sigma_{d0,2}$). Durch ein Erhitzen der Proben auf 100°C (oberhalb A_f) wurde ein nahezu vollständiger Formrückgang beobachtet, so dass die Verformung im Wesentlichen auf der Pseudoplastizität der Proben bei Raumtemperatur beruhte. Diese Ergebnisse deuten auf eine für biomedizinische Anwendungen ausreichende Versinterung der NiTi-Stege hin. Wurden hingegen NiTi-Proben der gleichen Serie mit 1,5· $\sigma_{d0,2}$ zyklisch belastet, kam es in allen Fällen bei einer Zyklenzahl im Bereich von 200.000 bis 1 Millionen zu einem Versagen der Proben durch Bruch.

6.3 Biologische Eigenschaften

Zellkulturversuche

Poröse Proben, die nach der Sinterung nicht weiter oberflächenbehandelt waren, zeigten gute Ergebnisse in Zellkulturversuchen [Köh09a]. Die Proliferation der Zellen war weitgehend unabhängig von der Porosität der NiTi-Proben (Probenserie NiTi-Nan07-BS00-NaCl02 mit 30, 50, 60 und 70 Vol. % Platzhalter) und war vergleichbar mit Titan- und Ti-6Al-4V-Referenzwerkstoffen. Die Ni-Freisetzung in das Zellkulturmedium lag im Fall der 60% porösen NiTi-Proben zwischen 12 und 62 µg/l und somit deutlich unter den Grenzwerten für Implantatanwendungen mit menschlichen Stammzellen (< 11.000 µg / l) [Hab07] und anderen Zelltypen [Koo99, Hal02].

Typische Zellkulturversuche an 50% porösen MIM-Proben sind in **Abbildung 6.30** dargestellt. Die Proben wurden hierbei für 8 Tage mit humanen mesenchymalen Stammzellen (hMSC) inkubiert und die Zellen anschließend mit dem Farbstoff Calcein-AM eingefärbt. Bei einer Untersuchung der Probenoberfläche durch Fluoreszenzmikroskopie erscheinen lebende Zellen durch Aufnahme des Farbstoffs grün. **Abbildung 6.30a** zeigt die Aufsicht einer der untersuchten Probe. Es wird deutlich, dass sich die Zellen auf der NiTi-Oberfläche vermehren und eine hohe Viabilität zeigen. Bereits nach 8 Tagen konnten zusätzlich auch lebende Zellen innerhalb der porösen Struktur nachgewiesen werden. **Abbildung 6.30b** zeigt in diesem Zusammenhang die Fluoreszenzmikroskopie der Bruchfläche einer Probe. In den **Abbildung 6.30c – 6.30e** sind die Zellen in einer REM-Analysen gezeigt. Die erzielten Ergebnisse deuten daraufhin, dass die durch den Platzhalter erzeugten Makroporen sowie die zur Herstellung der Probenkörper bevorzugt eingesetzte NiTi-Pulverfraktion 25 – 45 µm keinen nachweisbaren Einfluss auf die Proliferation der Zellen hatte.

Eine interessante Beobachtung bei der Durchführung der Zellkulturversuche war, dass Proben direkt nach dem Sintern eine bessere Zellverträglichkeit zeigten als nach Durchführung verschiedener Oberflächenbehandlungen, die in der Literatur zur Verbesserung der Biokompatibilität von NiTi-Bauteilen beschrieben werden (Elektrolytisch Polieren, Kochen in Wasser, Kochen in H₂O₂, Abscheidung einer TiN-Schicht durch Atomic Layer Deposition ALD) [Köh09]. Offensichtlich bildet sich bei der Sinterung im Vakuum durch den Restsauerstoff in der Sinteratmosphäre und die Unterdrückung des bei diesen Bedingungen nicht stabilen NiO eine stabile und gleichmäßige TiO₂-Schicht aus, die in Folge die Ni-Freisetzung an das umgebende Zellkulturmedium wirkungsvoll unterbindet. Es ist jedoch zu beachten, dass bis jetzt wenig über die Stabilität dieser TiO₂-Schicht bei dynamischer Beanspruchung der Probe bekannt ist.

In der Literatur findet sich zusätzlich die Beschreibung einer Tierstudie, die mit einem über die Combustion-Synthese aus Elementpulvern hergestellten NiTi-Implantat durchgeführt wurde [Ass03, Ass03a]. In dieser an Schafen durchgeführten Studie wurde nach 12 Monaten

in vivo ein guter Widerstand gegen Oberflächenkorrosion sowie eine geringe Ni-Freisetzungsrates nachgewiesen. Das hochporöse NiTi-Implantat verhielt sich in der klinischen Studie ähnlich wie ein auf dem Markt etabliertes Titan-Implantat.

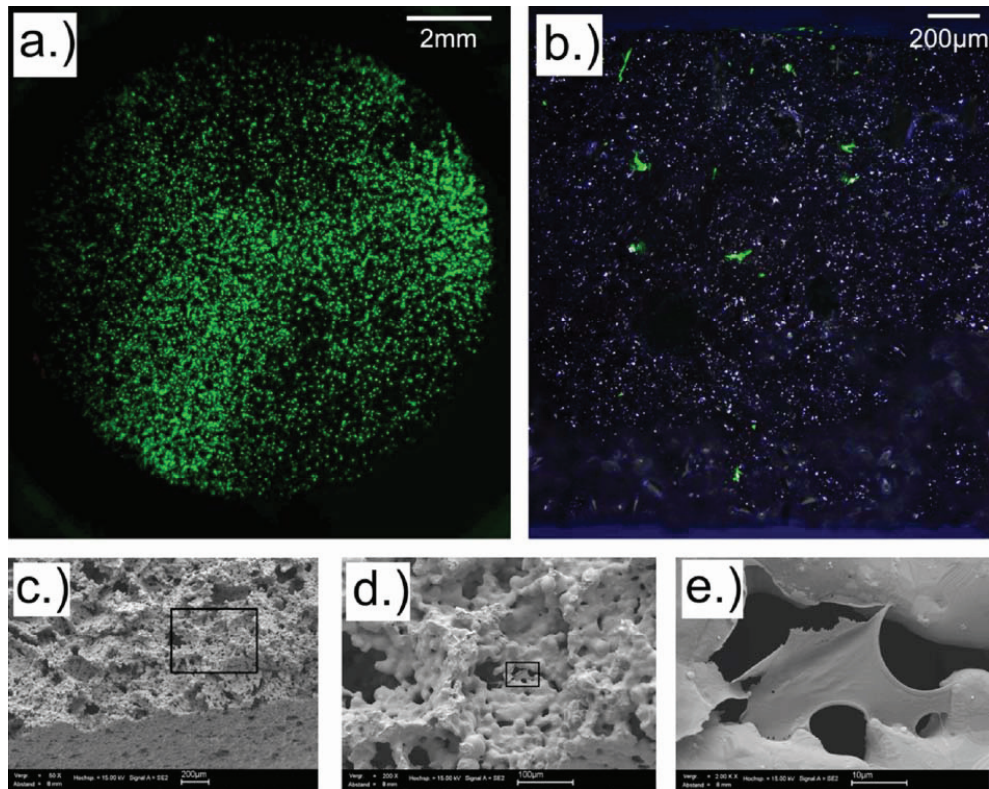


Abbildung 6.30: Fluoreszenzmikroskopie an einer porösen NiTi-Probe, hergestellt über MIM mit 50 Vol. % Platzhalter, auf der hMSCs für 8 Tage kultiviert wurden. Grün = lebende Zellen, eingefärbt mit Calcein-AM. **a.)** Oberfläche der Probe **b.)** Bruchfläche. **c., d., e.)** REM-Aufnahmen der Bruchflächen mit Darstellung von Zellen in der porösen NiTi-Struktur (Feedstock NiTi-TLS02-BS00-NaCl02-50, 1250°C, 10h, 0,14 Gew.% O, 0,04 Gew.% C, 50,6 At.% Ni) [Köh09, Köh09a].

Korrosionsversuche in physiologischer Kochsalzlösung

Das Korrosionsverhalten der porösen NiTi-Proben in physiologischer Kochsalzlösung war ebenfalls aussichtsreich und bestätigte die Ergebnisse der Zellkulturversuche. In **Abbildung 6.31** sind die Ergebnisse der Korrosionsmessungen an porösen NiTi-Proben den entsprechenden Kurvenverläufen an schmelzmetallurgisch hergestellten, dichten NiTi-Proben gegenübergestellt. Für 60 % poröses NiTi lag das Durchbruchpotential E_D , oberhalb dem die passivierende Oxidschicht ihre schützende Wirkung verliert, im Zustand „as-sintered“ bei Werten $> 1,5$ V und somit deutlich höher als das Durchbruchpotential von dichtem, schmelzmetallurgisch hergestelltem NiTi. Für schmelzmetallurgisch hergestelltes NiTi, das in der Medizin für Stents eingesetzt wird, berichtet die Literatur ein Durchbruchpotential von 0,6 – 0,8 V [Dut93, Tri97, Tre97]. Durch gezielte Oberflächenbehandlung konnte dieser Wert auf 1,4 V gesteigert werden [Ess05]. Die guten Ergebnisse für pulvermetallurgisch hergestelltes NiTi

wurden durch vergleichbare Strom-Spannungskurven an vergleichbar hergestellten, porösem Titan und Ti-6Al-4V-Formkörpern bestätigt (nicht im Bild gezeigt), die beide für ihre herausragenden Korrosionsbeständigkeit bekannt sind und etablierte Werkstoffe für hochporöse Implantate darstellen.

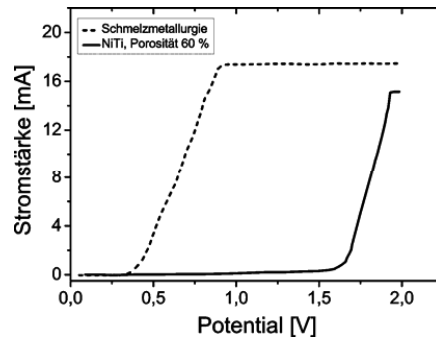


Abbildung 6.31: Korrosionsversuche an 60 % porösen NiTi-Proben (Platzhalterfraktion 355-500 μm), als Referenz schmelzmetallurgisch hergestelltes NiTi (Feedstock NiTi-Nan07-BS00-NaCl02-60, Sinterparameter 1250°C, 10 h, Vakuum) [Köh09].

Mechanische Eigenschaften im Vergleich zum menschlichen Knochen

Durch eine definierte Einstellung der Gesamtporosität über den Platzhalteranteil können bei porösen NiTi-Proben die mechanischen Eigenschaften des Implantats einfach an die Eigenschaften des menschlichen Knochens angepasst werden. Hierdurch lassen sich wie schon bei den porösen Titanformkörpern (vgl. **Kapitel 4.4**) die Eigenschaften sowohl der Kompakta als auch der Spongiosa gut annähern. Zusätzlich werden selbst bei hohen Porositäten (70 %) ausreichende Festigkeiten der Proben erreicht, die die Stabilität für eine potentielle Implantatanwendung sicherstellen. Der besondere Vorteil von NiTi gegenüber konventionellen Implantatwerkstoffen ist neben dem sehr geringen E-Modul die Pseudoelastizität und die damit verbundene nahezu vollständig reversible Formänderung des Werkstoffs bis zu Stauchungen von 6 %. In ähnlicher Weise besitzt auch der natürliche Knochen eine reversible Formänderung bis ca. 2 %, deren Verlauf in der Spannungs-Dehnungs-Kurve durch eine Hysterese gekennzeichnet ist [Gib97, Sha02]. In **Abbildung 6.32** wird die Stauchungskurve von porösen NiTi-Proben (Serie NiTi-TLS02-BS00-NaCl02-50), die bei 37°C eine vollständig ausgeprägte Pseudoelastizität zeigten, mit dem Verformungsverhalten des kompakten und spongiösen Knochens verglichen. Im vorliegenden Fall wurde eine maximale Verformung bei etwa 2 % gewählt. Zusätzlich ist zum Vergleich die Stauchungskurve von porösem Titan dargestellt. Es wird deutlich, dass die NiTi-Probe ihre Form nach der Belastung nahezu vollständig zurückgewinnt. Da sie zusätzlich im Vergleich zur porösen Titan-Probe den geringeren E-Modul bei gleicher Gesamtporosität (50 Vol. %, NaCl-355-500) aufweist, ist in Summe eine bessere Anpassung an die elastischen Eigenschaften des Knochens zu erwarten. Auf diese Weise wird das Risiko der Spannungsabschirmung durch das Last tragende Implantat im Vergleich zu etablierten Implantatsystemen deutlich minimiert.

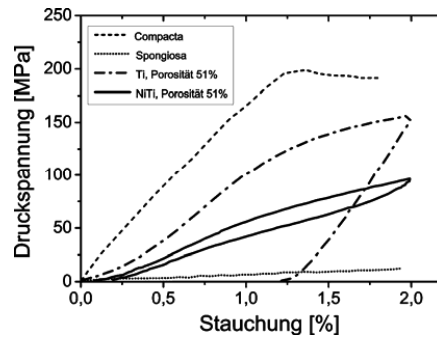


Abbildung 6.32: Vergleich der mechanischen Eigenschaften der Hauptbestandteile des Knochens Kompakta und Spongiosa mit einer 51 % porösen NiTi- sowie einer 51 % porösen Titan-Probe bis zu einer maximalen Stauchung von 2 %. Die NiTi-Probe zeigt eine nahezu vollständig ausgeprägte Pseudoelastizität (Feedstock NiTi-TLS02-BS00-NaCl02-50, Sinterparameter 1250°C, 10 h, 0,14 Gew. % O, 0,04 Gew.% C, 50,6 At. % Ni, Feedstock Ti-TLS02-BS00-NaCl02-50, Sinterparameter 1250°C, 10 h, 0,25 Gew. % O, 0,05 Gew. % C) [Gib97, Köh09, Bra11].

7. Bewertung und Schlussfolgerungen zur Pulvermetallurgie von NiTi

7.1 Herstellungsverfahren

In der vorliegenden Arbeit wurde eine Verfahrenstechnik zur endkonturnahen Formgebung von NiTi-Bauteilen mit vollständig ausgeprägten Formgedächtniseigenschaften entwickelt. Zum Einsatz kam der für andere Werkstoffe bereits etablierte Metallpulver-Spritzguss. Schwerpunkte der Arbeit waren die Auswahl und Beschaffung geeigneter Ausgangspulver, Optimierung aller Verfahrensparameter bis zur Sinterung, Reduzierung der Verunreinigungsgehalte und Fremdphasen sowie der Nachweis der reproduzierbaren Prozessführung. Optional wurden durch den Einsatz von Platzhalterwerkstoffen hochporöse NiTi-Bauteile hergestellt.

NiTi-Ausgangspulver

Als Ausgangswerkstoff zur Herstellung endkonturnaher NiTi-Bauteile wurden ausschließlich vorlegierte NiTi-Pulver eingesetzt. Die in der Literatur vielfach beschriebene Herstellung von NiTi-Formgedächtnislegierungen durch Reaktionssintern von den Nickel- und Titan-Elementpulver-Mischungen [Igh85, Yi90, Zhu91, Gon92, Hey94, Li00a] wurde aus folgenden Gründen nicht verfolgt:

- Zusätzlich zur Hauptphase NiTi bilden sich bei der Reaktion weitere intermetallische Nebenphasen aus dem Phasendiagramm Nickel-Titan (z.B. Ni_3Ti und Ti_2Ni). Diese Fremdphasen schränken die Formgedächtniseigenschaften ein und verspröden die Legierung [Li00a, Li00b, Lag02, Zha07, Li09]. Ein Lösungsansatz zur Verringerung der Fremdphasen ist der Einsatz einer Kalzium haltigen Sinteratmosphäre [Ber05]. Diese Variante erfordert jedoch eine aufwändige Prozessführung und Anlagentechnik.
- Die exotherme Reaktion zwischen Nickel und Titan führt in der Regel zur Bildung hoher Porositäten. Bei ausreichender Vorwärmung der Nickel-Titan-Pulverpresskörper erfolgt die Reaktion spontan durch eine selbsterhaltende Reaktion (sog. Combustion-Synthese) [Igh85, Yi90, Zhu91, Hey94, Li00a, Chu04a, Bis05]. Beim konventionellen Sintern entstehen Poren aufgrund des Kirkendall-Effekts. Bei Temperaturen oberhalb von 942°C tritt zusätzlich eine partielle Flüssigphase auf, die die Porenbildung verstärkt [Li00b, Bra02, Lag02, Yua04, Zhu04, Li09]. Die Porosität kann für biomedizinische Anwendungen genutzt werden [Ass03, Tuu03, Kim04, Pry05, Rha07], sie schränkt jedoch die mechanischen Eigenschaften ein.

Sollen NiTi-Funktionsbauteile mit möglichst geringer Porosität und guten mechanischen Eigenschaften hergestellt werden, ist der Einsatz vorlegierter NiTi-Pulver aussichtsreicher. Dieser Ansatz ist aus der Literatur schon seit Anfang der 1980er Jahre bekannt [Joh82, Igh86, Kat90, Kat94, Due94, Mar95, Joh99, Zha05], es gibt jedoch bis heute nur wenige Veröffentlichungen, die die endkonturnahe Formgebung mit diesen Pulvern durch großtechnisch etablierte Verfahren wie z.B. dem Metallpulver-Spritzguss beschreiben [Img08].

Vorlegierte NiTi-Pulver werden bevorzugt durch Gasverdüsen einer NiTi-Schmelze hergestellt. In der Arbeit wurden entsprechende Pulver aus zwei Quellen (Firma Nanoval und Firma TLS, beide Deutschland) bezogen. Als Ausgangswerkstoff diente in beiden Fällen kommerzielles NiTi-Stangenmaterial. Im Nanoval-Prozess [Sch07b] wurde das Stangenmaterial in einem Graphittiegel aufgeschmolzen und über eine sog. Laval-Düse durch Argongas verdüst. Die spezielle Strömungsführung in der Düse mit Strömungsgeschwindigkeiten im Überschallbereich führte zu einem hohen Anteil von für den Metallpulver-Spritzguss geeigneten Pulverpartikeln (Ausbeute an Partikeln $< 45 \mu\text{m}$ ca. 90 %). Der Nachteil des Prozesses war der erhöhte Anteil an fehlerhaften Pulverpartikeln (Hohlkugeln, Satellitenbildung), Schwankungen in der Qualität vergleichbar hergestellter Pulverchargen sowie erhöhte Sauerstoff- und

Kohlenstoffverunreinigungen (typische Werte O bis 0,18 Gew. %, C bis 0,10 Gew. %). Erwartungsgemäß wiesen feinere Pulverchargen aufgrund der höheren spezifischen Oberfläche größere Verunreinigungsgehalte auf. Im EIGA-Prozess (Electrode induction inert gas atomization) der Firma TLS wurde das Stangenmaterial berührungslos durch Induktion aufgeschmolzen und ebenfalls durch Argongas verdüst [Sch07b]. Bei diesem Prozess resultierte ein deutlich geringerer Anteil an für den Pulverspritzguss geeigneten Pulverfraktionen (Anteil Partikel $< 45 \mu\text{m}$ ca. 30 %), die Qualität und die Reproduzierbarkeit der Pulverchargen war jedoch deutlich besser als beim Nanoval-Prozess. Die maximalen Verunreinigungsgehalte lagen bei $\text{O} \leq 0,06 \text{ Gew. \%}$ und $\text{C} \leq 0,03 \text{ Gew. \%}$.

Soll der Spritzguss von NiTi-Bauteilen auf eine industrielle Fertigung übertragen werden, ist es zwingend erforderlich, dass ein kommerzieller Pulverhersteller die Verdüstung von NiTi-Schmelzen so optimiert, dass qualitätsgesicherte NiTi-Pulver mit reproduzierbarer Partikelgrößenverteilung, gleichbleibend niedrigen Verunreinigungsgehalten und definiertem Ni:Ti-Verhältnis resultieren. Der Nachweis der Reproduzierbarkeit des kompletten MIM-Prozesses war in der vorliegenden Arbeit dadurch eingeschränkt, dass die verwendeten Pulverchargen trotz nominell gleicher Herstellungsparameter zum Teil deutliche Eigenschaftsschwankungen aufwiesen (vgl. **Tabelle 3.12**).

Endkonturnahe Formgebung von NiTi-Bauteilen durch Metallpulver-Spritzguss

Der Metallpulver-Spritzguss besitzt unter den pulvermetallurgischen Formgebungsverfahren das größte Potential, um komplex geformte NiTi-Bauteile im großtechnischen Maßstab herzustellen. Ein Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit war der Nachweis der prinzipiellen Machbarkeit anhand einer Zugproben-Geometrie sowie dem Prototypen einer biomedizinischen Fußklammer. Diese wird in der klinischen Praxis eingesetzt, um auf Frakturen des Zehenknochens eine permanente Kraft auszuüben, die die Knochenheilung unterstützt. Die Funktion der Klammer basiert auf einem thermisch induzierten Formgedächtniseffekt (sog. Ein-Wege-Effekt). Zur Herstellung der Spritzgussmasse wurde ein am Institut langjährig etabliertes, Wachs-basiertes Bindersystem verwendet [Fue93, Dro94], das für die großtechnische Umsetzung der Technologie nur bedingt geeignet ist. Nachteile dieses Bindersystems waren die sehr niedrige Viskosität, die ein hohes Risiko des Abscherens des Binders vom Pulver beim Spritzgussprozess birgt, sowie der großtechnisch schwer umsetzbare Wickprozess. Hierbei handelt es sich um das Ausschmelzen der ersten Binderkomponente in einer kapillaraktiven Pulverschüttung [Kro05]. Trotz dieser Einschränkungen konnte das Potential des Metallpulver-Spritzgusses an den genannten Geometrien demonstriert werden [Kro05, Kro05a]. Zurzeit wird daran gearbeitet, das in der Arbeit von Cysne Barbosa [Cys11] entwickelte Bindersystem auch auf NiTi-Pulver zu übertragen.

Eine besondere Herausforderung bei der Verarbeitung von NiTi-Pulvern ist ähnlich wie bei Titanpulvern die hohe Affinität zur Aufnahme von Sauerstoff- und Kohlenstoff bei der Prozessführung. Im Gegensatz zu konventionellen Titanwerkstoffen, bei denen große Mengen an Sauerstoff, Kohlenstoff und Stickstoff interstitiell in der Titanmatrix gelöst werden können [Sch65, Mur87, Oka93, Oka95], ist die Sauerstoff-, Kohlenstoff- und Stickstofflöslichkeit in der NiTi-Phase vernachlässigbar gering [Sto59, Mue63, Shu85, Sab98, Due11]. Die Folge ist die Ausscheidung von spröden Sekundärphasen in der NiTi-Matrix. Hierbei löst sich der Sauerstoff hauptsächlich in der intermetallischen Ti_2Ni -Phase, die durch den Einbau der Sauerstoffatome auch auf der Ni-reichen Seite des Ni-Ti-Phasendiagramms stabilisiert wird [Men08a, Fre10]. In der Literatur wird diese Phase häufig als $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}_x$ -Phase bezeichnet, wobei $0 \leq x \leq 1$ gilt [Mue63, Jac72, Nis86, Oli97]. Streng genommen handelt es sich jedoch nicht um ein Oxid, sondern um eine intermetallische Phase mit Sauerstoffatomen auf Zwischengitterplätzen [Fre10]. Die Aufnahme von Kohlenstoff führt zur Ausscheidung von TiC-

Partikeln in der NiTi-Matrix. TiC besitzt zudem eine Löslichkeit für Stickstoff und bindet die aufgenommenen Stickstoffanteile ab [Oli97, Goz99]. Die $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}_x$ - und TiC-Ausscheidungen ordneten sich bei der pulvermetallurgischen Herstellung bevorzugt auf den Oberflächen ehemaliger Pulverpartikel an. Im ungünstigen Fall bildeten sich so im gesinterten Bauteil durchgehende Säume auf den Korngrenzen, die die mechanischen Eigenschaften signifikant verschlechterten [Men06, Men08a]. Durch eine mehrstündige Wärmebehandlung bzw. Nachsinterung bei 1250°C wurde eine Vergröberung der $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}_x$ -Phase ähnlich wie bei der Ostwald-Reifung beobachtet [Men08], die zu einer teilweisen „Reinigung“ der Korngrenzen von den saumartig angeordneten Partikeln führte. Dieses Ergebnis steht im Widerspruch zur Literatur, in der eine hohe Stabilität der $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}_x$ -Phase gegenüber thermisch induzierten Vergrößerungsprozessen beschrieben wird [Due11]. Die Größe der TiC-Ausscheidungen änderte sich dagegen bei der pulvermetallurgischen Prozessführung auch bei hohen Temperaturen kaum.

Die Sinterung von vorlegierten NiTi-Pulvern musste bei Temperaturen nahe der Schmelztemperatur von NiTi ($T_m = 1310^\circ\text{C}$ [Mas96]) durchgeführt werden. Eine Ursache hierfür ist der hohe Ordnungsgrad der intermetallischen NiTi-Phase, der hohe Aktivierungsenergien für die zur Verdichtung notwendigen Diffusionsprozesse erfordert [Bas97]. Abweichungen von der stöchiometrischen Zusammensetzung hin zu Ni-reichen Pulvern führten zu einem leicht verbesserten Sinterverhalten. Ein weiterer Grund für die geringe Sinteraktivität des NiTi-Pulvers ist die hohe Stabilität der auf der Oberfläche der Pulverpartikel durch spontane Passivierung vorliegenden Oxidschicht. Ursache der Stabilität ist die bereits oben diskutierte vernachlässigbare Löslichkeit des Sauerstoffs in der NiTi-Matrix. Für Pulverfraktionen < 25 µm wurden Sintertemperaturen von 1230°C (94 % von T_m) und Haltezeiten von 10 h benötigt, um Restporositäten von < 5 % zu erreichen [Kro05]. Bei größeren Pulverfraktionen im Bereich von 25 – 45 µm lag selbst nach einer 10 h Sinterung bei 1265°C (96 % von T_m) noch eine Restporosität von 12 – 15 % vor [Köh09]. Als Werkstoff für die Sinterunterlage wurde Y_2O_3 eingesetzt, das eine höhere thermodynamische Stabilität aufwies als die üblicherweise für Titan-Legierungen eingesetzten Sinterunterlagen aus teilstabilisiertem ZrO_2 [Kro05, Köh09].

Bei der MIM-Prozessführung erhöhte sich der Anteil der Sauerstoff- und Kohlenstoff-Verunreinigungen im Vergleich zum Ausgangspulver. Wesentliche Quellen für diese Verunreinigungen sind das organische Bindersystem und der Restsauerstoffgehalt in der Sinteratmosphäre. Eine Analyse der Sauerstoff- und Kohlenstoffgehalte nach der thermischen Entbinderung deutete daraufhin, dass die wesentliche Zunahme an Verunreinigungen erst beim abschließenden Sinterprozess stattfand. Während die Aufnahme von Kohlenstoff bei der Prozessführung trotz der Verwendung organischer Bindersysteme gering ist (Zunahme in der Regel $\leq 0,01$ Gew. %), wurde ein Anstieg des Sauerstoffgehalts im Bereich von 0,05 – 0,1 Gew. % festgestellt [Kro05, Köh09]. Erwartungsgemäß ergab sich bei Verwendung größerer Pulverchargen ein etwas geringerer Anstieg des Sauerstoffgehalts. Die niedrigsten in der Arbeit erreichten Sauerstoff- und Kohlenstoff-Gehalte im gesinterten MIM-Bauteil lagen bei 0,12 Gew. % Sauerstoff und 0,03 Gew. % Kohlenstoff [Men06, Men08]. In diesem Fall wurde ein über den EIGA-Prozess hergestelltes, vorlegiertes NiTi-Pulver verwendet. Die Ausscheidung der titanreichen $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}_x$ - und TiC-Partikel führte zu einer Nickel-Anreicherung in der NiTi-Matrix. Die mit der Nickel-Anreicherung verbundene Verschiebung der Phasenumwandlungstemperaturen zu niedrigeren Werten folgte den aus der Literatur bekannten Zusammenhängen [Tan99, Kha02, Fre10]. Trotz der aussichtsreichen Ergebnisse in Bezug auf die endkonturnahe Formgebung ist es mit dem erreichten Stand der Technik nicht möglich, die nach Norm ASTM-F2063-05 geforderten Sauerstoff- und Kohlenstoffgehalte (max. jeweils 0,05 Gew. %) einzuhalten. Besteht von Seiten der Industrie Interesse, die Technologie für biomedizinische Anwendungen einzusetzen, ist eine kritische Diskussion über diesen Sachverhalt zu führen. In der Literatur finden sich Hinweise, dass in Bezug auf die Norm er-

höhte Verunreinigungsgehalte nicht zwangsläufig zu einer untolerierbaren Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften führen [Due11]. In der vorliegenden Arbeit konnte eine Zugprobe mit einem Gehalt von 0,23 Gew. % O und 0,08 Gew. % C im pseudoelastischen Bereich mehr als 50 mal bis 2 % Dehnung zyklisch belastet werden, ohne dass es zu einem Versagen der Probe kam. Zugproben mit einem Sauerstoff-Gehalt von 0,12 Gew. % und einem Kohlenstoff-Gehalt von 0,03 Gew. % zeigten je nach Wärmebehandlung Bruchdehnungen im Bereich von 10 – 20 %, die einen Bruch mit duktilen Anteilen andeuten.

Zum gegenwärtigen Zeitpunkt ist der Nachweis der Reproduzierbarkeit des MIM-Prozesses für NiTi-Bauteile im grosstechnischen Maßstab nur bedingt möglich. Eine wesentliche Einflussgröße waren die bereits diskutierten Eigenschaftsschwankungen der verwendeten vorlegierten NiTi-Ausgangspulver. Für eine industrielle Umsetzung der Technologie ist eine Optimierung der Pulverherstellung Grundvoraussetzung.

Endkonturnahe Formgebung von hochporösen NiTi-Bauteilen

Neben der Herstellung von endkonturnahen NiTi-Bauteilen mit möglichst geringer Restporosität wurden in der vorliegenden Arbeit auch hochporöse NiTi-Formkörper hergestellt, die ein großes Potential für Knochenimplantate und Dämpfungsanwendungen haben. Als Ausgangswerkstoff dienten wiederum vorlegierte NiTi-Pulver. Die Formgebung erfolgte mit dem in **Kapitel 4.2** beschriebenen Metallpulver-Spritzguss in Verbindung mit NaCl-Platzhalterpartikeln. Die klassische Platzhaltermethode (Grünbearbeitung von gepressten Metallpulver-Platzhalter-Presskörpern) lässt sich nur bedingt auf NiTi-Pulver übertragen, da diese aufgrund der sphärischen Partikelform und der pseudoelastischen Eigenschaften eine sehr schlechte Verpressbarkeit aufweisen. In der Arbeit von Köhl [Köh09] erfolgte der Funktionsnachweis der Platzhaltermethode an Zylindergeometrien, die für die Charakterisierung der mechanischen und biologischen Eigenschaften ausreichend waren. Die Versuche wurden mit dem niedrigviskosen, Wachs-basierten Bindersystem durchgeführt. An der MIM-Anlage konnten mit diesem Bindersystem bisher Feedstocks mit einem maximalen Platzhalteranteil von 50 Vol. % bei Verwendung kubisch geformter NaCl-Partikel und 60 Vol. % bei Verwendung sphärischer NaCl-Partikel verspritzt werden. Bei höheren Platzhalteranteilen kam es zu einem Verblocken der Anlage. Zur umfassenden Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften wurden deshalb zusätzlich durch Warmpressen Probenkörper mit einem erhöhten Platzhalteranteil bis maximal 70 Vol. % hergestellt. Hierzu erfolgte eine uniaxiale Verdichtung des Feedstocks in einer beheizten Pressform. Zurzeit wird daran gearbeitet, auch an dieser Stelle den für die Verarbeitung von Titanpulver-Platzhalter-Mischungen optimierten Feedstock einzusetzen [Cys11]. Zur Demonstration der endkonturnahen Formgebung wird angestrebt, das in der Porosität gradierte Wirbelsäulenimplantat auch aus NiTi-Pulvern zu fertigen. Die Vorteile des Metallpulver-Spritzgusses gegenüber der für poröse Implantate etablierten Combustion-Synthese [Igh85, Hey94, Gju99, Li00a] sind die einfachere und reproduzierbare Steuerung der Prozessführung sowie der deutlich geringere Anteil an Fremdphasen im gesinterten Bauteil. Als Folge werden eine vollständig ausgeprägte Pseudoelastizität sowie eine signifikante Verbesserung der mechanischen Eigenschaften, besonders bei zyklischer Belastung, erwartet.

Nutzung des Grobanteils vorlegierter NiTi-Pulver

Wie oben erwähnt, weisen die über den EIGA-Prozess hergestellten NiTi-Pulver die bessere Qualität und Reproduzierbarkeit auf. Der Nachteil dieses Verdünnungsprozesses ist der mit < 30 % relativ geringe Anteil an Pulverpartikeln < 45 µm. Folgende pulvermetallurgische Verfahrenstechniken bieten sich an, um auch den Grobanteil dieser Pulver (Fraktion 45 – 100 µm) nutzen zu können.

- Das Heißisostatische Pressen (HIP) ermöglicht durch geeignete Konstruktion der Kapsel die endkonturnahe Herstellung einfacher Bauteilgeometrien wie z.B. Rohre. Diese können prinzipiell als Halbzeug für die Herstellung von Stents genutzt werden. Die Herstellung von NiTi-Rohren durch den HIP-Prozess wurde gezeigt und das Verfahren zum Patent angemeldet [Köh07]. Bei der technischen Umsetzung ist zu beachten, dass bereits die Ausgangspulver Sauerstoff- und Kohlenstoffverunreinigungen aufweisen, die nahe der Grenze der nach ASTM-F 2063-05 zulässigen Verunreinigungen für NiTi-Implantatwerkstoffe liegen. Da aber beim HIP-Prozess durch die Kapselung keine weiteren Verunreinigungen in Bezug auf das Ausgangspulver aufgenommen werden, besteht die Chance, die Norm einzuhalten. Bei den für die Stent-Herstellung notwendigen Umformprozessen werden die Oxid- und Karbidphasen zerkleinert und ordnen sich im Gefüge zeitig an [Due11]. Aus Zeitgründen wurden in der vorliegenden Arbeit auf Umformversuche an pulvermetallurgisch hergestellten NiTi-Rohren verzichtet. Der HIP-Prozess wurde jedoch intensiv dafür genutzt, porenfreies Referenzmaterial für die Beurteilung der mechanischen Eigenschaften pulvermetallurgischer NiTi-Bauteile herzustellen. Die bevorzugten HIP-Parameter waren 1050°C, 100 MPa und 3 h Haltezeit. Als Kapselmaterial diente 1.4571 Stahl.
- Durch das Vakuumplasmaspritzen (VPS) können NiTi-Verschleißschutzschichten hergestellt werden, die einen hohen Widerstand gegen einen Erosions- oder Kavitationsangriff zeigen. Diese Verschleißarten treten z.B. an Turbinenkomponenten oder Pumpenbauteilen auf. NiTi besitzt besonders im pseudoelastischen Zustand einen hohen Verschleißwiderstand. Für den eigentlichen Beschichtungsprozess sind größere Pulverfraktionen bevorzugt, da sie sich besser zur Plasmaflamme fördern lassen. In den letzten Jahren wurden am Institut erste Erfolg versprechende Versuche durchgeführt [Bra02a, Ste06, Mau07]. Eine ausführliche Charakterisierung plasmagespritzter NiTi-Kavitationsschutzschichten wird derzeit durchgeführt [Rau11]. Um den Kavitationsschutz zu erhöhen, ist die Reduzierung der Oberflächenrauigkeit der Schichten ein wesentliches Entwicklungsziel.
- In den letzten Jahren haben generative Verfahrenstechniken wie das Selektive Laserschmelzen (Selective laser melting SLM) oder das Elektronenstrahlschmelzen (Electron beam melting EBM) zunehmend an Bedeutung für die Fertigung komplex geformter Funktionsbauteile gewonnen. Eine besondere Stärke der beiden Methoden ist die Herstellung regelmäßig aufgebauter, dreidimensionaler Porenstrukturen, die z.B. für Implantatanwendungen attraktiv sind. Die Generierung dreidimensionaler Bauteile erfolgt durch das selektive Aufschmelzen einer Pulverschüttung mittels Laser- oder Elektronenstrahl. Ähnlich wie beim Rapid-Prototyping werden die Pulverschüttung und der jeweils anschließende Schmelzprozess lagenweise durchgeführt. Zur Bereitstellung des Pulverbetts werden gut fließfähige Pulver benötigt. Gasverdünste NiTi-Pulver der Fraktion 45 – 100 µm sind hierfür bevorzugt geeignet. Meier et al. zeigten das Potential des SLM-Prozesses sowohl an dichten als auch an hochporösen NiTi-Formkörper [Mei08, Mei10]. Ein ähnlicher Ansatz findet sich in der Literatur bei Bormann et al. [Bor10]. Bei hochporösen Formkörpern liegt die besondere Herausforderung der Methode darin, nicht aufgeschmolzene Pulverpartikel zuverlässig und vollständig aus den Poren zu entfernen.

7.2 Wissenschaftliche Ergebnisse

Mechanische Eigenschaften

Referenzmessungen an heißisostatisch gepressten NiTi-Formkörpern

Um die maximal möglichen mechanischen Eigenschaften von pulvermetallurgisch hergestelltem NiTi und den Einfluss der Fremdphasen auf das Bruchverhalten näher zu untersuchen, wurden Zugproben durch das heißisostatische Pressen HIP (Parameter 1050°C, 100 MPa, 3 h) mit nachfolgender Funkenerosion hergestellt [Kro05, Men06, Men08]. Der Ni-Gehalt dieser Proben lag einheitlich bei 50,7 At. %. Bei Verwendung des am geringsten verunreinigten NiTi-Ausgangspulvers (NiTi-TLS03, Verunreinigungen in der HIP-Probe 0,05 Gew. % O und 0,03 Gew. %) wurde im lösungsgeglühten Zustand eine Bruchdehnung von ca. 16 % im austenitischen und ca. 20 % im martensitischen Zustand gemessen. Die Bruchspannung lag in beiden Fällen bei ca. 800 MPa. In einer in-situ Untersuchung des Bruchausgangs mittels Rasterelektronenmikroskopie konnte das Versagen der spröden $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}_x$ -Phasen als Riss auslösend identifiziert werden [Men06]. Eine Nachuntersuchung der Bruchfläche deutete auf einen interkristallinen Bruch mit hohen Sprödateilen hin. Ursache für dieses Bruchverhalten war die Rissausbreitung entlang der mit $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}_x$ - und TiC-Partikeln belegten Korngrenzen. Eine zusätzliche, gezielte Ausscheidung der metastabilen Ni_4Ti_3 -Phase durch eine 1 h Wärmebehandlung bei 450°C führte zu einer drastischen Verringerung der Bruchdehnung im martensitischen Zustand von 20 % auf 8 %. Die Bruchspannung blieb mit 800 MPa annähernd gleich. Durch eine dem HIP-Prozess nachgeschaltete Glühung nahe der Schmelztemperatur (1250°C, 10 h, Vakuum) war es möglich, die Riss auslösende $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}_x$ -Phase gezielt zu vergrößern. Auf diese Weise konnte die Anzahl der saumartig auf den Korngrenzen liegenden Fremdphasen signifikant reduziert werden. Im lösungsgeglühten Zustand führte dies zu einem Übergang des interkristallinen Bruchs in einen transkristallinen Bruch mit deutlichen plastischen Anteilen. Die Bruchdehnung erhöhte sich auf 22 % im austenitischen und 33 % im martensitischen Zustand. Die Bruchspannung lag wiederum im Bereich von 800 – 850 MPa. Die zusätzlich durchgeführte, gezielte Ausscheidung der Ni_4Ti_3 -Phase durch eine 1 h Wärmebehandlung bei 450°C hatte in diesem Fall keinen Einfluss auf die Bruchdehnung, die weiterhin bei > 30 % lag.

In der Literatur finden sich vergleichbare Studien mit vorlegierten NiTi-Pulvern bei Kato [Kat94] und Johansen [Joh99]. Kato führte Zugversuche an Proben durch, die bei 900°C, 200 MPa und 5 h heißisostatisch verdichtet waren. Im martensitischen Zustand wurden eine Bruchdehnung von maximal 12 % und eine Bruchspannung von 450 MPa erreicht. Das Bruchverhalten wurde als interkristallin beschrieben. Johansen et al. [Joh99] berichten für ein heißisostatisch verdichtetes, equiatomares NiTi-Pulver eine Bruchdehnung im martensitischen Zustand von ca. 10 % sowie eine Bruchspannung von ca. 650 MPa (HIP Parameter 1065°C, 102 MPa, 3 h). Gegenüber den Literaturwerten konnte somit eine deutliche Verbesserung der mechanischen Eigenschaften erreicht werden, die in erster Linie auf einer Verringerung der Sauerstoff- und Kohlenstoff-Verunreinigungen und der Vergrößerung der $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}_x$ -Phase durch eine zusätzliche Glühung bei 1250°C beruhte. Die mögliche Ausscheidung der Ni_4Ti_3 -Phase hat einen deutlichen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften und muss bei der Auslegung pulvermetallurgischer NiTi-Bauteile sorgfältig berücksichtigt werden. Besonders der ofenabgekühlte Zustand ist als kritisch einzustufen, da sich hier die Ni_4Ti_3 -Phase undefiniert ausscheiden kann. Aus diesem Grund ist es im Anschluss an die pulvermetallurgische Prozessführung von Vorteil, eine Lösungsglühung mit nachfolgender Wärmebehandlung durchzuführen, um definierte Ausscheidungszustände der Ni_4Ti_3 -Phase zu erhalten.

Mechanische Eigenschaften von MIM-Zugproben

Im Vergleich zu den HIP-Zugproben ergaben sich bei den MIM-Zugproben zwei wesentliche Unterschiede. Zum einen lag bei den drucklos gesinterten MIM-Zugproben in Folge der geringen Sinteraktivität der NiTi-Phase eine mit der Partikelgröße der Ausgangspulver zunehmende Restporosität im Bereich von 3 – 15 % vor. Weiterhin ergab sich durch die Aufnahme von Sauerstoff und Kohlenstoff bei der MIM-Prozessführung ein erhöhter Gehalt der $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}_x$ - und der TiC-Phasen. Auch in diesem Fall wirkten die oxidischen $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}_x$ -Phasen als Riss auslösend. Die Restporosität führte im Vergleich zu den HIP-Zugproben zu einer weiteren Verringerung der Bruchdehnung und –spannung. Bei Ni-armen Zugproben (Ni-Gehalt 49,9 At. %) wurden trotz der relativ hohen Porositäten im Bereich von 12 – 15 % Bruchdehnungen zwischen 15 – 17 % im vollständig austenitischen sowie 13 – 20 % im vollständig martensitischen Zustand nachgewiesen [Men08b]. Die Bruchspannungen lagen im Bereich von 400 – 550 MPa. Bei Ni-reichen Zugproben (Ni-Gehalt 50,7 At. %) wurde im lösungsgeglühten Zustand bei Porositäten im Bereich von 3 – 10 % eine Bruchdehnung von ca. 10 % im austenitischen sowie 16 % im martensitischen Zustand erreicht [Men08]. Die Bruchspannung lag im Bereich von 400 – 500 MPa. Auch in diesem Fall führte die gezielte Ausscheidung der Ni_4Ti_3 -Phase durch eine 1 h Auslagerung bei 450°C zu einer deutlichen Verringerung der Bruchdehnung auf 6 % im austenitischen und 9 % im martensitischen Zustand. Die Bruchspannung erhöhte sich durch die Ausscheidung der Ni_4Ti_3 -Phase auf 600 – 650 MPa.

In der Literatur findet sich nur eine weitere Studie zum MIM-Prozess mit vorlegierten NiTi-Pulvern. Imgrund et al. berichten über die Herstellung von Zugproben aus einer NiTi-Legierung mit 50,7 At. % Ni [Img08]. Die Verunreinigungsgehalte lagen mit 0,21 – 0,25 Gew. % O und 0,10 – 0,12 Gew. % C deutlich höher als in der vorliegenden Arbeit, was auf die Verwendung eines für NiTi-Pulver nur bedingt geeigneten Bindersystems hindeutet. Aufgrund der Verwendung eines sehr feinen Ausgangspulvers ($d_{50} = 11 \mu\text{m}$) wurde eine geringe Restporosität von 3 – 4 % erzielt. Die Proben zeigten eine Bruchdehnung von 10 % im austenitischen Zustand sowie 16 % im martensitischen Zustand. Die erreichte Bruchspannung war mit 1000 MPa höher als die in der vorliegenden Arbeit erreichten Werte. Zyklische Ermüdungsversuche wurden in dieser Arbeit nicht durchgeführt.

Formgedächtniseffekt und Pseudoelastizität der MIM-Zugproben

Alle pulvermetallurgisch hergestellten Zugproben zeigten im vollständig martensitischen Zustand ein deutlich ausgeprägtes Plateau mit einer Länge von ca. 4 – 5% [Kro05a, Men06, Men08, Men08b]. Im Vergleich dazu werden bei schmelzmetallurgisch hergestellten NiTi-Legierungen im Fall von geeignet orientierten Einkristallen Plateaulängen bis 10 % [Sab84, Miy84] sowie im Fall von polykristallinen NiTi-Legierungen Plateaulängen von 6 – 8 % berichtet [Liu98, Hod00]) Weiterhin wurde sowohl bei HIP- als auch bei MIM-Zugproben eine kontinuierliche Steigung der Plateauspannung beobachtet. Als wesentliche Ursachen für den Effekt werden bei der pulvermetallurgischen Herstellung die sehr isotrope Verteilung der NiTi-Kristallite sowie der erhöhte Anteil der $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}_x$ - und TiC-Phasen im Gefüge vermutet. Wie bei der schmelzmetallurgischen Herstellung sind für die reversiblen Formänderungen gittervariante sowie gitterinvariante Akkomodationsprozesse verantwortlich [Liu98, Ots98, Ots05]. Durch die isotrope Ausrichtung der NiTi-Kristallite setzten die für die reversible Deformation des Martensits verantwortlichen Akkomodationsprozesse statistisch über den gesamten Probenquerschnitt verteilt ein. Der bei pulvermetallurgischer Herstellung erhöhte Anteil an Korngrenzen, Ausscheidungsphasen und Spannungsfeldern um die Ausscheidungsphasen behindert das Voranschreiten der Martensit-Akkomodationsprozesse in den NiTi-Kristalliten und fördert zugleich die Verfestigung des Werkstoffs durch irreversible Versetzungsbildung. Unmittelbare Folge ist die mit der Dehnung zunehmende Plateauspannung so-

wie das verkürzte Spannungsplateau. Ein ähnlicher Verlauf der Plateaus für HIP-Zugproben findet sich auch in der Literatur [Kat94, Joh99]. Die Arbeit von Johansen verdeutlicht zudem den starken Einfluss spröder Sekundärphasen auf den Verlauf des Spannungsplateaus [Joh99]. Die legierungstechnische Zugabe von TiC (10 und 20 Vol.%) führt zu einem mit dem Hartstoffpartikelgehalt weiter zunehmenden Anstieg des Plateaus sowie zu einer entsprechenden Abnahme der Plateaulänge. Die Behinderung der Martensit-Umwandlung durch die TiC-Partikel wird durch eine TEM-Untersuchung belegt. In ähnlicher Weise bewirkt auch die Ausscheidung der metastabilen Ni_4Ti_3 -Phase einen weiteren Anstieg des Spannungsplateaus [Men08, Men08a].

Trotz der im Vergleich zu schmelzmetallurgisch hergestellten NiTi-Formkörpern niedrigeren Bruchdehnungen und -spannungen und dem erhöhten Gehalt an spröden Ausscheidungsphasen konnten an MIM-Zugproben im lösungsgeglühten Zustand mehr als 50 pseudoelastische Zyklen bis 2 % Dehnung durchgeführt werden, ohne dass es zu einem Versagen der Proben kam [Kro05a]. Vergleichbare Versuche finden sich in der Literatur bisher nicht.

Vergleich zu schmelzmetallurgisch hergestelltem NiTi

Zum Vergleich erreichen schmelzmetallurgisch hergestellte NiTi-Legierungen im martensitischen, lösungsgeglühten Zustand Bruchdehnungen im Bereich von 40 – 70 % [Miy90]. Die höchsten Bruchdehnungen werden bei Temperaturen nahe der Martensit-Start-Temperatur M_s erreicht. Im vollständig austenitischen, lösungsgeglühten Zustand reduziert sich die Bruchdehnung auf 25 – 45 %. Die Bruchspannungen liegen im Bereich von 800 – 1200 MPa. Tendenziell nimmt die Bruchdehnung in Nickel-reichen Legierungen mit steigendem Nickelgehalt ab. Weiterhin reduziert die Ausscheidung der metastabilen Ni_4Ti_3 -Phase die Bruchdehnung deutlich, besonders wenn sie feinverteilt in der Matrix vorliegt. Für eine 50,9 At. % Ni-Legierung wird eine Verringerung der Bruchdehnung von 40 % im martensitischen, lösungsgeglühten Zustand auf 19 % berichtet, wenn die Legierung bei 300°C wärmebehandelt wurde. Mit der Vergrößerung der Ni_4Ti_3 -Phase durch eine Wärmebehandlung bei höheren Temperaturen steigt die Bruchdehnung wieder an: 22 % bei 400°C, 28 % bei 500°C und 49 % bei 600°C. Eine Steigerung der Bruchdehnung kann auch bei pulvermetallurgischer Herstellung erreicht werden, wenn in der Schmelzmetallurgie etablierte Umformprozesse auf pulvermetallurgische Halbzeuge übertragen werden. Olier et al. berichten von Bruchdehnungen bis 45 % und Bruchspannungen bis 800 MPa an pulvermetallurgischen NiTi-Halbzeugen, die bei 900°C extrudiert und anschließend bei 900°C für 24 h homogenisiert wurden [Oli95]. Aus verfahrenstechnischer Sicht geht aber der Vorteil der endkonturnahen Formgebung verloren.

Für die Nutzung der Pseudoelastizität in technischen Anwendungen finden sich bei Hodgson et al. Vorgaben zur geeigneten Auslegung der Bauteile [Hod00]. Sind bei der angestrebten Anwendung nur einige pseudoelastische Zyklen vorgesehen, kann das NiTi-Bauteil bis zu einer Dehnung von 5 – 6 % ausgelegt werden. Sind mehrere 1000 Zyklen gefordert, sollte die maximale Dehnung des Bauteils im pseudoelastischen Bereich unter 3 % liegen. Werden noch deutlich größere Zyklenzahlen benötigt, sollte die maximale Belastung unterhalb der Spannung für die spannungsinduzierte Martensitbildung bleiben. In diesem Fall wird die Probe rein elastisch verformt. NiTi hebt sich jedoch von anderen Werkstoffen dadurch ab, dass auch bei hochfrequenter Belastung einige Zyklen bis in den pseudoelastischen Bereich toleriert werden, ohne dass eine Schädigung auftritt. Auf diese Weise erhöht sich die Betriebssicherheit. Hauptursache für die Alterung der Pseudoelastizität mit zunehmender Zyklenzahl ist die Bildung von Versetzungen bei der Phasenumwandlung, die u.a. aus der leichten Gitterfehlpassung zwischen Austenit und Martensit resultiert. Ab einer bestimmten Versetzungsdichte findet keine vollständige Rückumwandlung in den Austenit mehr statt. Die Vorgaben von Hodgson et al. lassen sich auch auf pulvermetallurgisch hergestellte NiTi-Legierungen über-

tragen. In diesem Fall ist die Tendenz zur Versetzungsbildung bei der pseudoelastischen Phasenumwandlung aufgrund der erhöhten Anzahl an Korngrenzen und Ausscheidungsphasen noch größer.

Mechanische Eigenschaften hochporöser NiTi-Formkörper

Die Herstellung hochporöser NiTi-Formkörper zielte in der vorliegenden Arbeit in erster Linie auf eine Anwendung als Implantatwerkstoff. Durch die geeignete Wahl der Ausgangspulver wurden Probekörper hergestellt, die bei Körpertemperatur 37°C vollständig im austenitischen Zustand vorlagen und pseudoelastische Eigenschaften aufwiesen [Köh09a, Köh11, Bra11]. Die Porosität wurde durch den Einsatz von Platzhalterwerkstoffen zwischen 30 und 70 Vol. % variiert. Die mechanischen Eigenschaften wurden im Druckversuch charakterisiert. In entsprechender Weise verringerte sich der Elastizitätsmodul in Abhängigkeit von der Porosität von 14,7 auf 1,8 GPa und die 25% Stauchgrenze σ_{d25} von 499 auf 66 MPa, wodurch eine gute Anpassung der mechanischen Eigenschaften an den spongiösen Knochen erreicht wurde. Auch wenn die Druck-Stauchungs-Kurven kein ausgeprägtes Plateau aufwiesen, wurde bis zu einer Stauchung von 6,6 % eine vollständige Rückverformung nachgewiesen, die auf einer Überlagerung elastischer und pseudoelastischer Anteile beruhte. Bei einer Porosität von 50 Vol. % wurde für die Verformung bis 6,6 % eine Druckspannung von 170 MPa benötigt. Die gewählten Porenformen (rund, eckig) und Porengrößen (Platzhalterfraktionen 125 – 250 μm , 355 – 500 μm) zeigten bei vorgegebenem Platzhaltergehalt im Rahmen der Messgenauigkeit keinen signifikanten Einfluss auf die Ausprägung der Pseudoelastizität. Bei Stauchungen oberhalb von 6,6 % kam es zu einer zunehmenden Überlagerung der Pseudoelastizität durch eine irreversible plastische Verformung. Trotzdem lag selbst bei der maximal untersuchten Stauchung von 50 % noch eine pseudoelastische Rückverformung von ca. 5 % vor. Als Ursache hierfür wurde die inhomogene Spannungsverteilung innerhalb der hochporösen Struktur diskutiert, die aus den variierenden Wandstärken der Sinterstege resultierte. Während sich dünnwandige Stege bereits bei geringen Stauchungen plastisch verformen, setzt die pseudoelastische Verformung in Bereichen mit großen Wandstärken erst bei hohen Gesamtstauchungen ein. Auch bei den hochporösen NiTi-Formkörpern konnte die Druckfestigkeit durch eine gezielte Ausscheidung der Ni_4Ti_3 -Phase weiter gesteigert werden.

Die Ermüdung der Pseudoelastizität der porösen NiTi-Proben wurde in zyklischen Druckversuchen mit maximal 200.000 Belastungszyklen (Frequenz 1 Hz) bis 4 % Stauchung charakterisiert [Köh11, Bra11]. Für die Untersuchungen wurden 51 % poröse NiTi-Zylinder verwendet. Nach 1000 Zyklen wurde ein Rückgang des pseudoelastischen Verformungsanteils auf ca. 3 % beobachtet. Nach Erreichen der maximalen Zyklenzahl lag immer noch ein pseudoelastischer Verformungsanteil von ca. 1 % vor. Die mit der Alterung der Pseudoelastizität verbundene Abnahme der dissipierten Energie deutet an, dass nach großen Zyklenzahlen nur noch ein geringer Teil der NiTi-Matrix Phasenumwandlungen zeigt. Zusätzlich zur Alterung der Pseudoelastizität wurde in metallographischen Untersuchungen eine beginnende Zerrüttung des Gefüges beobachtet. Als Rissausgang wurden Mikroporen in den Sinterstegen sowie spröde $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}_x$ -Phasen identifiziert. Zur Charakterisierung der mechanischen Ermüdung im rein elastischen Bereich wurden an NiTi-Formkörpern mit einer Porosität von 60 % zyklische Druckversuche mit einer Frequenz von 50 Hz durchgeführt [Köh09]. Die Belastung wurde zuerst unterhalb der 0,2 % Dehngrenze $\sigma_{d0,2}$ (25 MPa) gewählt. Bis zu einer Belastung von 20 MPa und 4 Millionen Lastzyklen versagte keine der Proben vorzeitig. Dieses Ergebnis deutet auf eine für biomedizinische Anwendungen ausreichende Versinterung der NiTi-Stege hin. Wurden Proben hingegen mit einer Spannung oberhalb der 0,2 % Dehngrenze ($1,5 \cdot \sigma_{d0,2} = 37,5 \text{ MPa}$) zyklisch belastet, kam es bei allen Proben bei Zyklenzahlen im Bereich von 200.000 bis 1 Millionen zu einem frühzeitigen Versagen durch Bruch. Die von Hodgson et al.

[Hod00] genannten Vorgaben zur Auslegung pseudoelastischer Bauteile lassen sich somit auch auf hochporöse NiTi-Werkstoffe übertragen.

Vergleich zu porösen Strukturen aus Nickel- und Titan-Elementpulvern

In der Literatur finden sich derzeit keine vergleichbaren Arbeiten, die sich mit der Herstellung hochporöser NiTi-Formkörper aus vorlegierten NiTi-Pulvern mit Platzhalterwerkstoffen beschäftigen. Im Gegensatz dazu gibt es eine Reihe von Veröffentlichungen, die die Herstellung hochporöser NiTi-Formkörper ausgehend von Nickel- und Titan-Elementpulvern beschreiben. Hierbei besteht entweder die Möglichkeit, die Porosität über die selbsterhaltende Combustion-Synthese [Igh85, Yi90, Zhu91, Hey94, Li00a, Chu04a, Bis05] oder über konventionelle Sinterprozesse [Li00b, Bra02, Yua04, Zha07a, Li09] zu erzeugen. Im letzteren Fall basiert die Porosität auf dem Kirkendall-Effekt sowie dem möglichen Auftreten partieller Flüssigphasen. Im Fall der Combustion-Synthese liegen die erreichten Porositäten im Bereich von 45 – 65 %. Beim konventionellen Sintern ergeben sich Porositäten von 30 – 40 %, die für die biomedizinische Anwendung als zu niedrig eingestuft werden. Als Abhilfe verwenden Zhang et al. die von der Herstellung poröser Titan-Implantate bekannten Platzhalterwerkstoffe Ammoniumhydrogenkarbonat und Harnstoff [Zha07a, Li09], wodurch auch bei konventionell gesinterten Nickel- und Titan-Elementpulver-Mischungen Porositäten bis 60 % realisiert wurden. Nachteile der Herstellung von hochporösen NiTi-Formkörpern aus Nickel- und Titan-Elementpulver sind die exakte und reproduzierbare Einstellung der Porosität sowie die nur schwer zu vermeidende Bildung von Fremdphasen wie Ni_3Ti , Ni_4Ti_3 und Ti_2Ni [Li00a, Lag02, Zha07, Li09], die den Werkstoff verspröden. Trotz dieser Fremdphasen zeigen die porösen NiTi-Probenkörper in der Regel deutlich ausgeprägte elastische und pseudoelastische Rückverformung bis etwa 4 – 6 % bei von der Porosität abhängigen Spannungen im Bereich von 100 – 300 MPa. Ähnlich wie in den eigenen Untersuchungen wird in den meisten Fällen kein ausgeprägtes pseudoelastisches Plateau beobachtet. Eine Ausnahme ist die Arbeit von Yuan et al. [Yua04], der in einer NiTi-Probe mit einer Porosität von 39 % die Ausbildung eines Plateaus mit einer Länge von etwa 1 % bei einer Druckspannung von 50 MPa berichtet. Die Ermüdung der Pseudoelastizität wurde in der Literatur lediglich bis zu Zyklenzahlen < 20 untersucht [Li00b, Lag02, Zha07a, Zha08]. In der Literatur finden sich keine Angaben zum Verhalten hochporöser NiTi-Formkörpern bei Stauchungen > 25 %. In den meisten Fällen versagten die Proben bereits bei Verformungen von wenigen Prozent durch Bruch [Lag02, Chu04a, Zha07a]. Die wesentliche Ursache für die relativ schlechten mechanischen Eigenschaften wird in dem hohen Anteil an Fremdphasen gesehen, die nicht an der Phasenumwandlung beteiligt sind. Am aussichtsreichsten in Bezug auf die mechanischen Eigenschaften verhielt sich der von der Firma Biorthex hergestellte NiTi-Schaum Actipore™, der bis 25 % gestaucht werden konnte, bevor es zu einem Versagen der Probe durch Bruch kam [Sev07]. In der gleichen Studie wurde für 100 Millionen Belastungszyklen mit einer Frequenz von 2 Hz eine Ermüdungsfestigkeit von 7,5 MPa ermittelt.

Zusammenfassende Bewertung der mechanischen Eigenschaften

Pulvermetallurgisch hergestellte NiTi-Formgedächtnislegierungen erreichen nur dann annähernd vergleichbare mechanische Eigenschaften zu schmelz- und umformtechnisch hergestellten Referenzwerkstoffen, wenn die Restporosität sowie der Anteil der Fremdphasen wie Ni_3Ti , Ni_4Ti_3 , Ti_2Ni , $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}_x$ und TiC auf ein Minimum reduziert werden können. Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zeigen deutlich, dass diese Zielsetzung bei Verwendung vorlegierter NiTi-Pulver als Ausgangswerkstoff besser erfüllt wird als bei Verwendung von Nickel- und Titan-Elementpulvern. Weiterhin bieten vorlegierte NiTi-Pulver weitreichende Vorteile für die endkonturnahe Formgebung, da die schwer zu beherrschende Expansion beim Reaktionssintern von Elementpulver-Mischungen entfällt. Erfolgt die Formgebung durch den für die Großserie attraktiven Metallpulver-Spritzguss, muss trotzdem eine im Vergleich zur

Schmelzmetallurgie verringerte Bruchdehnung und –spannung in Kauf genommen werden. Da jedoch auch bei MIM-Zugproben Formgedächtniseffekte und pseudoelastisches Verhalten mit reproduzierbaren Effektgrößen im Bereich von 4 – 5 % nachgewiesen wurden, besitzt die MIM-Technologie durchaus das Potential der industriellen Umsetzung. Dies gilt insbesondere, wenn große Stückzahlen gefordert sind und eine moderate Effektgröße und Zyklenzahl ausreichend ist. Ein besonderer Vorteil der Pulvermetallurgie liegt in der Herstellung hochporöser NiTi-Formkörper. In diesem Fall bestehen kaum Alternativen, um Bauteile mit vergleichbaren mechanischen Eigenschaften aus Elementpulver-Mischungen oder über schmelzmetallurgische Methoden herzustellen.

Eignung als Implantatwerkstoff

Vermeidung der Spannungsabschirmung

Hochporöse NiTi-Proben sind vor allem für Implantatanwendungen aussichtsreich. Durch die ausgeprägte Pseudoelastizität und den geringen E-Modul liegt ein knochenähnliches Verformungsverhalten vor, das das Risiko der Spannungsabschirmung deutlich minimiert. Im Gegensatz zu konventionellen Implantatwerkstoffen zeigt poröses NiTi selbst bei Erreichen der natürlichen Verformungsgrenze des menschlichen Knochens, die bei ca. 2 % liegt [Gib97, Sha02], eine vollständige Rückverformung [Köh09a, Bra11]. Auf diese Weise erfolgt eine noch bessere Adaption der mechanischen Eigenschaften des menschlichen Knochens als bei anderen porösen Implantatwerkstoffen. Werden poröse Implantate mit der in dieser Arbeit entwickelten Platzhaltermethode hergestellt, führt die Integrität der porösen Struktur bis zu hohen Verformungsgraden zu ausreichenden Sicherheitsreserven bei Überlastungen und erlaubt ein einfaches und sicheres Handling der Implantate bei der Operation. Optional wäre es zudem möglich, die Verankerung von porösen NiTi-Implantaten im Knochen durch eine auf dem Formgedächtniseffekte beruhende Press-fit-Verbindung zu verbessern.

Zellkulturversuche (in vitro) und Tierversuche (in vivo)

In Zellkulturversuchen konnte gezeigt werden, dass pulvermetallurgisch hergestelltes NiTi ein ähnliches Potential bezüglich der Biokompatibilität besitzt wie schmelzmetallurgisch hergestellte NiTi-Werkstoffe [Kro05a, Köh09a]. Bereits nach 8 Tagen wurde eine gute Proliferation von humanen mesenchymalen Stammzellen auf der Werkstoffoberfläche nachgewiesen. Ein weiterer Vorteil der pulvermetallurgischen Prozessführung ist die abschließende Sinterung im Vakuum, bei der aufgrund des geringen Sauerstoffpartialdrucks in der Ofenatmosphäre die Bildung Ni-haltiger Oxide auf der Implantatoberfläche zuverlässig vermieden wurde. Stattdessen bildete sich eine stabile, passivierende TiO₂-Schicht [Köh09]. In Korrosionsuntersuchungen ergab sich für 51 % poröses NiTi unterhalb des Durchbruchspotentials eine geringe Passivstromdichte. Das Durchbruchspotential lag mit 1,5 V höher als die für schmelzmetallurgisch hergestelltes NiTi in der Literatur beschriebenen Werte im Bereich von 0,6 – 0,8 V [Dut93, Tri97, Tre97]. Die erreichte Korrosionsbeständigkeit war vergleichbar mit konventionellen Implantatmaterialien wie Titan oder Ti-6Al-4V. Die Ergebnisse der Zellkulturversuche wurden durch vergleichbare Arbeiten aus der Literatur bestätigt. In den Arbeiten von Prymak [Pry05] und Wu [Wu07a] zeigte sich sowohl bei Blutzellen (Leukozyten) als auch Knochenzellen (Osteoblasten) keine Zelltoxizität. In beiden Fällen waren die porösen NiTi-Probenkörper aus Nickel- und Titan-Elementpulvern hergestellt. Auch in diesem Fall bildete sich bei der Prozessführung eine schützende TiO₂-Schicht aus. Diese enthielt Nickel-Atome in geringen Mengen, die jedoch die Biokompatibilität nicht beeinträchtigten [Wu07a]. Die Eignung von porösem NiTi als Implantatwerkstoff wurde zudem durch zahlreiche Tierversuche in vivo bestätigt [Rhy98, Aye99, Kan02, Kuj03, Ass03, Ass03a]. Ergebnisse klinischer Langzeitstudien am Menschen finden sich hingegen in der Literatur bisher nicht. In den

Tierversuchen wurde ein rasches Einwachsen des Knochens in die poröse Oberfläche nachgewiesen. Hierbei zeigte sich Porengrößen im Bereich von 250 – 350 µm und Porositäten von 55 – 65 % als am besten geeignet. Ein Einfluss der Fremdphasen Ni₃Ti, Ti₂Ni, Ni₄Ti₃, Ti₄Ni₂O_x oder TiC auf die Biokompatibilität wurde nicht berichtet. Ein signifikanter Unterschied zu anderen porösen Implantatwerkstoffen lag ebenfalls nicht vor.

Bewertung von pulvermetallurgischem NiTi aus biomedizinischer Sicht

Sowohl in Zellkultuerversuchen als auch in Tierversuchen gab es bisher keine Indikation, die die biomedizinische Eignung von porösen NiTi-Werkstoffen grundsätzlich in Frage stellte. Trotzdem wird der Einsatz dieser Werkstoffe für Langzeitimplantate kritisch diskutiert [Sha02, Sha08], da eine Abgabe von Nickel-Ionen an das umliegende Gewebe nicht vollständig ausgeschlossen werden kann. Kommt es z.B. aufgrund einer Nickel-Allergie zu Komplikationen, ist der Austausch des Implantats nur mit großem Aufwand möglich, wenn der Knochen bereits in die poröse Oberfläche eingewachsen ist. Eine attraktive Alternative könnte deshalb die Herstellung poröser Implantate aus Ni-freien Formgedächtnislegierungen sein, die in den letzten Jahren vermehrt untersucht wurden [Kim05, Miy07, Bue09].

7.3 Vermarktungspotential

Das größte Potential der pulvermetallurgischen Herstellung von NiTi-Bauteilen liegt in Anwendungsgebieten, die durch eine hohe Wertschöpfung und Gewinnspanne gekennzeichnet sind. Beispiele hierfür sind die Medizintechnik oder der Personenschutz.

Biomedizinische Anwendung

Die grundsätzliche Eignung des MIM-Prozesses für biomedizinische Anwendungen konnte im Rahmen dieser Arbeit bereits an dem Prototyp der Fußklammer gezeigt werden. Ähnliche Produkte werden jedoch bereits über konventionelle Methoden gefertigt und sind auf dem Markt etabliert [Ese04]. Eine aussichtsreichere Anwendung sind deshalb Brackets für den Dentalbereich. Aufgrund der komplexen Geometrie und der sehr geringen Bauteilabmessungen kommen die Vorteile der pulvermetallurgischen Fertigung hier besser zum tragen als bei der Fußklammer. Brackets dienen zur Führung der orthodontischen Drähte bei der Behandlung von Fehlstellungen des menschlichen Gebisses und werden auf die Zähne aufgeklebt. Brackets aus rostfreien Stählen werden bereits im industriellen Maßstab über den MIM-Prozess hergestellt [Pim10]. Der wesentliche Vorteil von NiTi-Brackets wäre ein vereinfachter, auf der Pseudoelastizität beruhender Klemmmechanismus. An der technischen Umsetzung der Herstellung von NiTi-Brackets über den Metallpulver-Spritzguss wird zurzeit am Institut gearbeitet. Wie bereits ausführlich diskutiert, besitzt die Pulvermetallurgie weiterhin große Vorteile für die Herstellung hochporöser Bauteile. Besonders aussichtsreich ist ähnlich wie bei porösem Titan der Einsatz für Wirbelsäulenimplantate, die zum Ersatz degenerativer Bandscheiben eingesetzt werden [Bio03]. Poröse NiTi-Implantate lassen eine noch bessere Anpassung der elastischen Eigenschaften an den menschlichen Knochen erwarten als poröse Titan-Implantate [Bra11], wodurch das Risiko der Spannungsabschirmung auf ein Minimum reduziert wird. Die industrielle und klinische Machbarkeit wurde bereits durch das CE-zertifizierte Wirbelsäulenimplantat der kanadische Firma Biorthex nachgewiesen, das im Zeitraum von 2001 – 2009 auf dem Markt war [Ass03, Ass03a, Bio03, Rha07]. Das Implantat wurde durch die in **Kapitel 2.4** beschriebene Combustion-Synthese hergestellt. Auffällig bei der Wahl der Legierungszusammensetzung war, dass ein equiatomares Ni:Ti-Verhältnis eingestellt wurde, so dass das Implantat bei Körpertemperatur martensitisch war und keine Pseudoelastizität aufwies [Pry05, Sev07]. Die Gründe, warum das Implantat 2009 vom Markt genommen wurde, sind nicht bekannt. Klinische Studien am Menschen wurden bisher nicht ver-

öffentlich. 2009 wurde das Know-How von der amerikanischen Firma NDC übernommen. Unmittelbar darauf wurde die Firma PorOsteon ausgegründet, die zurzeit daran arbeitet, ein vergleichbares Implantatkonzept auf den Markt zu bringen [Aih11]. Im Vergleich zur Combustion-Synthese lässt ein über den in Jülich entwickelten Zwei-Komponenten-Spritzguss hergestelltes Wirbelsäulenimplantat bessere mechanische Eigenschaften erwarten, wie ein Vergleich der in **Tabelle 7.1** zusammengefassten Eigenschaften zeigt. Weiterhin wird bei Anwendung des Metallpulver-Spritzgusses eine höhere Maßhaltigkeit der Außenkontur erwartet und die aufwändige mechanische Bearbeitung der porösen NiTi-Halbzeuge im gesinterten Zustand entfällt. Aufgrund der guten mechanischen Eigenschaften des über den Metallpulver-Spritzguss hergestellten porösen NiTi-Werkstoffs wurden im Expertengespräch am 22. Juli 2011 in Jülich empfohlen, auch dieses Thema weiterzuverfolgen [Ohn11]. In diesem Fall ist eine noch ausführlichere Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften, insbesondere unter zyklischen Bedingungen, anzustreben.

Tabelle 7.1: Charakteristische Eigenschaften des porösen NiTi-Werkstoffs Actipore™ im Vergleich zu dem in Jülich über das MIM-Verfahren mit Platzhaltern hergestellten Werkstoff [Sev07, Köh09].

	Actipore™	Poröses NiTi
Hersteller	Biorthex	Forschungszentrum Jülich
Legierung	50,0 At. % Ni	50,3 At. % Ni
E-Modul [GPa]	1,21 ± 0,31	3,5 – 6,6
Porengröße [µm]	350 - 370	300 – 500
Porosität [%]	63 – 68	50 – 60
0,2 % Dehngrenze [MPa]	101,3 ± 29,3	25
25 % Dehngrenze [MPa]	142,5 ± 29,3	134 – 228
50 % Dehngrenze [MPa]	Bruch der Probe	316 – 607
Ermüdungsfestigkeit [MPa]	7,5*	20**

*100 Millionen Zyklen mit 2 Hz, **4 Millionen Zyklen mit 50 Hz.

Alternative Anwendungen

Im Umfeld des Sonderforschungsbereich SFB459 „Formgedächtnistechnik“ wurden zwei Industrieprojekte durchgeführt, die sich mit dem Metallpulver-Spritzguss von ternären Formgedächtnis-Legierungen befassten. Ziel des dritten Legierungselements war die gezielte Erhöhung der austenitischen Phasenumwandlungstemperaturen. Die von den Industriepartnern angestrebten Anwendungen lagen im Bereich der Haushaltstechnik und zielten auf Bauteile mit einer möglichst geringen Restporosität. In diesem Zusammenhang sind ternäre Legierungen in der Regel sogar vorteilhaft, da das dritte Legierungselement häufig die Sinterbarkeit der Legierung verbessert. Eine konventionelle, umformtechnische Herstellung der Bauteile war aufgrund der hohen Sprödigkeit der gewählten ternären Legierungen nicht möglich. Auch wenn das technische Lastenheft hinsichtlich der geforderten Umwandlungstemperaturen, Ausprägung der Formgedächtniseffekte und mechanischen Eigenschaften erfüllt werden konnte, wurde die industrielle Umsetzung trotz der Serientauglichkeit des MIM-Verfahrens wegen der immer noch zu hohen Kosten pro Bauteil und der fehlenden Bezugsquelle geeigneter Ausgangspulver nicht weiterverfolgt. Dieses Ergebnis zeigt die Schwierigkeit, einen relativ teuren Werkstoff auf einem Massenmarkt zu etablieren. Dieser wird durch Komponenten dominiert, deren Funktion zwar auf einer technisch weniger eleganten Lösung beruht, die aber aus wesentlich kostengünstigeren und einfacher zu verarbeitenden Werkstoffen (z.B. Kunststoffen) hergestellt werden können.

Weitere potentielle Anwendungsgebiete besonders für hochporöse NiTi-Formkörper sind der Personenschutz und die Dämpfung. Die Einstellung der Porosität über die Platzhaltermethode

erlaubt eine exakte Einstellung der Werkstoffeigenschaften bezogen auf das jeweilige Anforderungsprofil. Die bei Stauchungen über 6 % vorliegende Überlagerung von plastischer Verformung und Pseudoelastizität ist für ballistische Anwendungen attraktiv, wenn die kinetische Energie eines Projektils durch plastische Verformung der porösen Struktur abgebaut und die nachfolgende Schockwelle durch die Pseudoelastizität abgedämpft wird [Jar08, Pau09]. Die guten Dämpfungseigenschaften von porösen NiTi-Werkstoffen werden weiterhin für die Dämpfung von Werkzeugmaschinen und ggf. für den Erdbebenschutz von Gebäuden und Brücken diskutiert [Liu97, Lag02, Pie05]. Im letzteren Fall ist allerdings eine Weiterentwicklung der Verfahrenstechnik erforderlich, um Bauteile mit größeren Abmessungen realisieren zu können.

7.4 Offene Fragestellungen und Ausblick

Um die pulvermetallurgische Herstellung von NiTi-Legierungen ausgehend von vorlegierten Pulvern im industriellen Maßstab durchführen zu können, ist die Zusammenarbeit mit einem etablierten Pulverhersteller notwendig. Anzustreben ist eine optimierte Verdüsung der NiTi-Schmelze mit dem Ziel, einen möglichst hohen, für den MIM-Prozess geeigneten Feinanteil $< 25 \mu\text{m}$ zu erreichen und das Auftreten von Hohlkugeln und Satelliten bei der Verdüsung weitgehend zu vermeiden. Weiterhin ist es notwendig, eine Qualitätssicherung bei der Pulverherstellung einzuführen, die die Konstanz des Ni:Ti-Verhältnisses und gleichbleibend niedrige Sauerstoff- und Kohlenstoffgehalte gewährleistet.

Zurzeit wird daran gearbeitet, das Know-How des MIM-Prozesses auch auf die Fertigung von Brackets aus NiTi für den Dentalbereich zu übertragen. Hierfür wurde am Institut ein entsprechendes Werkzeug angeschafft. Erste Bauteile konnten in der Doktorarbeit von Martin Bitzer unter Anwendung des Bindersystems BS05 erfolgreich hergestellt werden (**Abbildung 7.1**). Bei der Optimierung des Prozesses für diese Anwendung besteht eine wesentliche Herausforderung in der geringen Bauteilabmessung. Die Wandstärke der Brackets beträgt an der dünnsten Stelle $180 \mu\text{m}$. Um die Sinteraktivität der vorlegierten NiTi-Pulver zu verbessern und so die Restporosität im gesinterten Bauteil zu verringern, werden unterschiedliche Sinteradditive untersucht. Ein Beispiel ist die Zugabe einer geringen Menge von elementarem Ni-Pulver ($< 1 \text{ Gew. } \%$), das die Sinteraktivität signifikant erhöht.

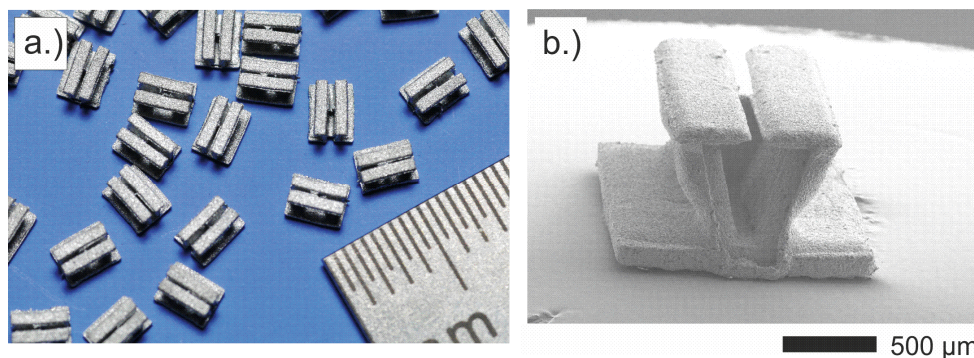


Abbildung 7.1: Prototyp eines biomedizinischen Brackets hergestellt durch MIM ausgehend von vorlegierten NiTi-Pulvern.

Hochporöse NiTi-Formgedächtnislegierungen haben aufgrund ihrer pseudoelastischen Eigenschaften ein großes Potential für Knochenimplantate. Ungeachtet dessen wird deren Einsatz aufgrund des nicht vollständig zu vermeidenden Risikos der Ni-Freisetzung an das umliegende Gewebe kontrovers diskutiert [Sha02, Sha08]. Eine viel versprechende Alternative stellt deshalb die Übertragung der Platzhaltermethode auf Ni-freie, Ti-basierte Formgedächtnislegierungen dar, deren Bedeutung in den letzten Jahren zugenommen hat. Eine Literaturstudie zeigt, dass auch Legierungssysteme aus ausschließlich biokompatiblen Elementen wie z.B. Ti-Ta oder Ti-Nb-Zr eine ausreichende Ausprägung der Pseudoelastizität zeigen, um sie für die Implantatanwendung nutzen können [Kim05, Miy07, Bue09].

Wie bereits diskutiert, zeigen hochporöse NiTi-Legierungen bei höheren Verformungsgraden eine Überlagerung von plastischer Verformung und Pseudoelastizität. Um diesen Effekt besser zu verstehen und für ballistische Anwendungen im Bereich des Personenschutzes nutzen zu können, ist eine ausführliche Charakterisierung des Dämpfungsverhaltens hochporöser NiTi-Legierungen geplant. Ein Ansatz hierzu ist die Durchführung von Split Hopkinson Messungen. Im Rahmen dieser Untersuchungen ist weiter geplant, hochporöse NiTi-Werkstoffe systematisch hinsichtlich der funktionellen Ermüdung der Formgedächtniseigenschaften sowie der strukturellen Ermüdung der mechanischen Eigenschaften zu untersuchen.

Ein aussichtsreicher Ansatz, um den bei der NiTi-Pulverherstellung anfallenden Grobanteil (Fraktion 45 – 100 μm) nutzen zu können, ist die Herstellung von Verschleiß- und Kavitationsschutzschichten durch das Vakuumplasmaspritzen [Bra02a, Ste06, Mau07]. Entsprechende Schichten werden derzeit hergestellt und umfassend charakterisiert [Rau11]. Entwicklungsziele sind die Verringerung der Oberflächenrauigkeit und die Minimierung der Restporosität, um die Angriffsfläche für den Erosions- oder Kavitationsverschleiß zu reduzieren. Viel versprechende Anwendungsgebiete sind die Beschichtung von Turbinen- oder Pumpenkomponenten.

8. Zusammenfassung

Ziel der Arbeit war die Entwicklung pulvermetallurgischer Verfahrenstechniken für die endkonturnahe Herstellung von biomedizinischen Implantaten aus Titan mit definierter Porosität sowie aus der Formgedächtnislegierung NiTi. Im letzteren Fall wurden sowohl die Herstellung von Funktionsbauteilen mit möglichst hoher Dichte als auch von hochporösem NiTi-Werkstoffen untersucht. Die Demonstration der Machbarkeit erfolgte an Implantat-Prototypen. Ausgehend von einer umfassenden Charakterisierung der mechanischen und biologischen Eigenschaften wurde das Verwertungspotential diskutiert und die Übertragbarkeit auf andere Anwendungsgebiete beurteilt. Die erzielten Ergebnisse können in kompakter Form wie folgt zusammengefasst werden.

Pulvermetallurgie von porösem Titan

Im Rahmen der Arbeit wurden zwei pulvermetallurgische Verfahrenstechniken entwickelt, mit denen hochporöse Titanbauteile endkonturnah hergestellt werden können. Die für die Funktion der Implantate wesentliche Makroporosität wurde in beiden Fällen durch geeignete Platzhalterwerkstoffe erreicht. Optional konnte in beiden Fällen auch eine stufenweise Gradierung der Porosität eingebracht werden.

Bei der ersten Verfahrensrouten wird der Platzhalter (bevorzugt Ammoniumhydrogencarbonat (NH_4HCO_3) mit dem Titanpulver gemischt und aus der Mischung ein Halbzeug uniaxial oder kalisostatisch gepresst. Zur Einstellung der Gradierung der Porosität erfolgt eine lagenweise Füllung der Pressform mit Mischungen, die sich in ihrem Platzhalteranteil unterscheiden. Die Presskörper weisen eine ausreichende Stabilität auf, um sie im ungesinterten Zustand (sog. Grünzustand) endkonturnah zu bearbeiten. Hierbei ist die zu erwartende Sinterschwindung als Aufmaß zu berücksichtigen. Im Anschluss wird der Platzhalter durch eine Wärmebehandlung thermisch zersetzt und so nahezu rückstandsfrei aus dem Bauteil entfernt. Die für die spätere Anwendung notwendige Stabilität erhält das Bauteil durch den abschließenden Sinterprozess. Die Machbarkeit der Methode wurde an den Prototypen einer porösen Hüftschale, eines in der Porosität gradierten Wirbelsäulenimplantats sowie eines mit einer porösen Beschichtung versehenen Zahnimplantats nachgewiesen. Ein weiterer Teil der Arbeit war eine grundlegende Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften sowie erste Zellkulturversuche mit humanen Stammzellen. Die Ergebnisse stimmten mit unabhängig von dieser Arbeit durchgeführten Studien des Industriepartners Synthes überein, die die Eignung des porösen Titans als Implantatwerkstoff nachweisen. Hierbei ist zu beachten, dass der beste Kompromiss aus dem für das Einwachsen des Knochens erforderlichen Porenanteil und der resultierenden mechanischen Stabilität gefunden werden musste. Als optimal wurde eine interkonnektierende Porosität von ca. 60 – 65 Vol. % und einer Porengröße im Bereich von 100 – 500 μm angesehen. Ein ebenfalls wesentliches Ergebnis war der Nachweis der ausreichenden Stabilität bei statischer und dynamischer Belastung. Für die spätere Implantatanwendung muss sichergestellt sein, dass es weder bei der Operation noch bei der späteren Belastung im natürlichen Bewegungsablauf zur Bildung von Bruchstücken der gesinterten Titanstege sowie abgeplatzten Pulverpartikeln kommt, die unerwünschte Reaktionen im umliegenden Gewebe auslösen können. Das Know-How der Platzhaltermethode wurde an die Firma Synthes lizenziert, die 2007 ein in der Porosität gradiertes Wirbelsäulenimplantat (sog. Cage) auf den Markt gebracht hat, das als Abstandhalter bei einer kompletten Entfernung der Bandscheibe dient und die Versteifung benachbarter Wirbelkörper unterstützt. Die Markteinführung des Implantats weist die grundsätzliche Eignung der Verfahrenstechnik für biomedizinische Anwendungen nach. Der kommerzielle Erfolg wird durch eine Reihe weiterer Faktoren beeinflusst, die in **Kapitel 5.3** ausführlicher diskutiert werden. Das große Marktpotential wird durch die Tatsache verdeutlicht,

dass derzeit nahezu alle großen Implantathersteller poröse Implantate auf dem Markt eingeführt haben bzw. mit Nachdruck an deren Markteinführung arbeiten.

Ein weiteres innovatives Verfahren, dass sich für die Herstellung endkonturnaher, in der Porosität gradierter Implantate anbietet, ist der Zwei-Komponenten-Spritzguss (2C-MIM). Dieses Verfahren bietet sich an, wenn große Stückzahlen eines Implantattyps gefertigt werden sollen. Auch in diesem Fall wird die Makroporosität durch einen Platzhalter (hier z.B. NaCl) eingestellt. In der Arbeit konnte die prinzipielle Eignung des Verfahrens am Beispiel des obengenannten Wirbelsäulenimplantats gezeigt werden. Eine grundlegende Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften poröser MIM-Bauteile aus Titan zeigte vergleichbare Werte zur „klassischen“ Platzhaltermethode. Für die industrielle Umsetzung ist aber noch eine weitere Optimierung der Verfahrenstechnik erforderlich. Besonders bei hohen Platzhaltergehalten > 50 Vol. % besteht derzeit noch das Risiko, dass die Spritzgussanlage durch die groben Platzhalterpartikel verblockt. Zur Abhilfe erfolgt derzeit eine Feinabstimmung der Binderkomponenten und des Feststoffgehalts der Spritzgussmasse.

Eine Übertragung der Platzhaltermethode auf Massenmärkte, wie z.B. zur Herstellung von Leichtbauteilen für die Automobil- oder Luftfahrtindustrie, ist nur mit Einschränkungen möglich. Insbesondere bei großen Bauteilabmessungen sind Probleme bei der verfahrenstechnischen Umsetzung zu erwarten, da z.B. die Platzhalterentfernung bei großen Wandstärken sehr lange dauert. Die besonderen Vorteile der Platzhaltermethode liegen deshalb in erster Linie in Anwendungsgebieten mit großer Wertschöpfung, wie am Beispiel des Wirbelsäulenimplantats gezeigt wurde. Eine mögliche Alternative stellt der Fun- und Lifestyle-Bereich (z.B. exklusive Sportgeräte) dar, der zum Teil noch größere Gewinnspannen in Aussicht stellt.

Pulvermetallurgie von NiTi

Die pulvermetallurgische Herstellung von NiTi-Formgedächtnislegierungen bietet dann Vorteile, wenn komplex geformte Bauteile in großen Stückzahlen gefertigt werden sollen. Das in dieser Arbeit für die endkonturnahe Formgebung bevorzugte Verfahren war der Metallpulver-Spritzguss (Metal Injection Moulding MIM). Als Ausgangswerkstoff dienten einheitlich vorlegierte NiTi-Pulver, die von kommerziellen Pulverherstellern ausgehend von NiTi-Stangenmaterial gasverdüst wurden. Im Gegensatz zur Anwendung von Ni und Ti-Elementpulvern bieten die vorlegierten NiTi-Pulver den Vorteil, dass im gesinterten Bauteil nahezu einphasige NiTi-Gefüge vorliegen. Beim Metallpulver-Spritzguss wurden optional Platzhalterpartikel (wiederum NaCl) eingesetzt, um auch den Nachweis der endkonturnahen Formgebung hochporöser NiTi-Formkörper zu erbringen.

Die Eignung des Spritzguss-Prozesses für die Fertigung von biomedizinischen Bauteilen wurde am Beispiel einer Fußklammer demonstriert, die zum Aufbringen einer permanenten Last auf Knochendefekte im Zehenbereich vorgesehen ist. Die gesinterte Fußklammer zeigte den für die Funktion notwendigen Formgedächtniseffekt (Ein-Wege-Effekt) uneingeschränkt. Die Klemmkraft lag in der gleichen Größenordnung wie bei einer kommerziellen, über Umformtechnik hergestellten Fußklammer. Zur Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften sowie des Gefüges wurden zusätzlich Flachzugproben über den Metallpulver-Spritzguss endkonturnah hergestellt. Die Proben zeigten im Zugversuch ein vollständig ausgeprägtes martensitisches Plateau, jedoch war die Länge des Plateaus gegenüber schmelzmetallurgisch hergestellten NiTi-Zugproben auf etwa 4 – 5 % verkürzt. Weiterhin ergab sich im Bereich des Plateaus ein kontinuierliche Steigung des Kurvenverlaufs. Alle Zugproben konnten nach Durchlaufen des Plateaus bis in den plastischen Bereich verformt werden. Im Vergleich zu schmelzmetallurgisch hergestellten Proben ergaben sich jedoch geringere Bruchspannungen im Bereich von 400 – 600 MPa. Die Bruchdehnungen lagen bei 10 – 20 % (im lösungsgeglüh-

ten Zustand). Die wesentlichen Ursachen hierfür sind die nach dem Sintern vorliegende Restporosität, die je nach Partikelgröße und Sintertemperatur im Bereich von 3 bis 12 % lag, sowie der erhöhte Volumenanteil der durch Sauerstoff stabilisierten Ti_2Ni -Phase (in der Literatur auch als $Ti_4Ni_2O_x$ -Phase bezeichnet) sowie der TiC-Phase. Die Fremdphasen bilden sich bei der Prozessführung, da die intermetallische Phase NiTi so gut wie keine Löslichkeit für Sauerstoff und Kohlenstoff besitzt. Die oxidhaltige Phase wurde als Bruch auslösend identifiziert. Die vergleichsweise hohe Restporosität ergibt sich aus der Tatsache, dass die NiTi-Phase aufgrund des hohen Ordnungsgrads des Kristallgitters eine hohe Aktivierungsenergie für Sinterprozesse besitzt. Um für die Anwendung ausreichende Sinterdichten zu erhalten, sind deshalb Sintertemperaturen nahe der Schmelztemperatur ($1310^\circ C$) notwendig. Trotz der Einschränkungen hinsichtlich der maximalen Bruchspannung und -dehnung konnten pulvermetallurgische NiTi-Zugproben mehr als 50-mal pseudoelastischen Belastungszyklen bis 2 % Dehnung unterworfen werden, ohne dass es zu einem Versagen der Proben kam. Zurzeit wird daran gearbeitet, dass verfahrenstechnische Know-How auf die Fertigung von NiTi-Brackets zu übertragen. Diese werden für die Führung von orthodontischen Drähten im Dentalbereich eingesetzt. Durch Verwendung des Werkstoffs NiTi kann aufgrund der Pseudoelastizität ein verbesserter Klemmmechanismus gegenüber Brackets aus Edelstahl realisiert werden. Erste Brackets wurde gefertigt, an denen der Formgedächtniseffekt demonstriert werden konnte.

Durch den Einsatz von Platzhalterwerkstoffen wurden NiTi-Proben mit einer Makroporosität bis 60 % durch den Metallpulver-Spritzgussprozess hergestellt. Die Proben zeigten im Druckversuch bis zu einer Deformation von 6,6 % eine nahezu vollständig ausgeprägte Pseudoelastizität, die in Verbindung mit der Porosität besonders für Implantatanwendungen attraktiv erscheint. Pseudoelastisches, poröses NiTi nähert die mechanischen Eigenschaften des menschlichen Knochens besser als andere etablierte metallische Implantatwerkstoffe an, wodurch das Risiko der Spannungsabschirmung (sog. Stress-shielding) im Vergleich zu porösem Titan noch weiter abnimmt. Die Machbarkeit soll an dem in der Porosität gradierten Wirbelsäulenimplantat demonstriert werden, das bereits aus Titanpulvern realisiert wurde.

Bei Deformationen größer als 6,6 % setzt bei den porösen NiTi-Formkörpern eine irreversible plastische Verformung ein. Trotz der zunehmenden plastischen Verformungsanteile zeigten die Probenkörper selbst bei einer Stauchung von 50 % noch eine pseudoelastische Rückverformung im Bereich von 5 %. Diese Eigenschaft ist für ballistische Anwendungen im Bereich des Personenschutzes sowie für Dämpfungsanwendungen aussichtsreich und wird in Zukunft näher untersucht.

Wissenschaftlicher Fortschritt

Entsprechend der Ausrichtung des Instituts für Energie- und Klimaforschung (IEK-1: Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren) lag der Fokus der vorliegenden Arbeit auf der Entwicklung von pulvermetallurgischen Verfahrenstechniken zur endkonturnahen Herstellung von hochporösen Titan-Implantaten sowie NiTi-Bauteilen mit vollständig ausgeprägten Formgedächtniseigenschaften. In Bezug auf den zu Beginn der Arbeit vorliegenden Stand der Technik wurde ein deutlicher wissenschaftlicher und verfahrenstechnischer Fortschritt erzielt, der im Folgenden stichpunktartig zusammengefasst wird.

- Etablierung der Platzhaltermethode zur Herstellung hochporöser Titan-Formkörper unter Einhaltung der Norm Titan grade 4.
- Erfindung und verfahrenstechnische Umsetzung der Grünbearbeitung von Titanpulver-Platzhalter-Presskörpern; endkonturnahe Fertigung von hochporösen Titan-Implantaten.

- Realisierung einer stufenweisen Gradierung der Porosität durch Mehrfachbefüllung der Pressform mit Metallpulver-Platzhalter-Mischungen unterschiedlicher Platzhaltergehalte.
- Erfindung und verfahrenstechnische Umsetzung des Metallpulver-Spritzgusses mit Platzhaltern; endkonturnahe Herstellung hochporöser Titan-Formkörper und Nachweis der Funktion ausgewählter Platzhalterwerkstoffe (z.B. NaCl).
- Übertragung der Ergebnisse auf den Zwei-Komponenten-Spritzguss; Herstellung von Titan-Implantaten mit stufenweiser Gradierung der Porosität.
- Entwicklung der vollständigen Prozesskette zur endkonturnahen Herstellung von NiTi-Bauteilen durch den Metallpulver-Spritzguss ausgehend von vorlegierten NiTi-Pulvern; optional Einsatz der für Titanpulver etablierten Platzhalterwerkstoffe.
- Klärung des Einflusses der bei der Prozessführung aufgenommenen Sauerstoff- und Kohlenstoff-Verunreinigungen auf das Gefüge und die mechanischen Eigenschaften von NiTi-Bauteilen.
- Nachweis der Funktionsfähigkeit der obengenannten Verfahrenstechniken anhand von Implantat-Prototypen (Titan-Hüftschale mit durchgehender Porosität, Titan-Wirbelsäulenimplantat mit gradierter Porosität, Titan-Zahnimplantat mit poröser Beschichtung, NiTi-Fußklammer); grundlegende Charakterisierung der mechanischen und biologischen Eigenschaften unter Berücksichtigung der geltenden Normen.
- Lizenzierung der Methode der Grünbearbeitung an die Firma Synthes; Markteinführung eines in der Porosität gradierten Wirbelsäulenimplantats aus Titan durch die Firma Synthes.

9. Literatur

Anmerkung: Eigene Literaturstellen sind mit „*“ gekennzeichnet.

- [Abk69] Abkowitz S, Siergiej JM, Regan RR, Titanium-nickel alloy manufacturing methods: US Patent 3700434, 1969.
- [Aes11] Aesculap, Plasmacup® - cementless acetabular cup system, Produktinformation, www.aesculap.de, 2011 (abgerufen am 06.12.2011).
- [Agt57] Agte C, Ocetek K, Metallfilter, Akad.-Verlag, Berlin, 1957.
- [Ago11] Agote I, Maudes J, Lagos MA, Calero JA, The effect of raw materials and processing conditions on the properties of titanium foams, Proc. of EURO PM 2011, Barcelona, ed. EPMA, Shrewsbury, UK, Vol. 2: 331 – 337.
- [Aih11] Aihara H, Duerig T, An overview of porous TiNi (PNT) as a candidate for orthopaedic material, Vortrag, The Int Conf on Shape Memory and Superelastic Technologies (SMST), 06 – 09 November 2011, Hongkong, China, 2011.
- [Alc99] Alcock J, Co-injection moulding promises further growth for MIM, Metal Powder Rep 1999; 54: 30 – 35.
- [Ami03] Amigó V, Salvador MD, Romero F, Solves C, Moreno JF, Microstructural evolution of Ti-6Al-4V during the sintering of microspheres of Ti for orthopaedic implants, J Mat Proc Techn 2003; 141: 117 – 122.
- [Ant03] Antonin A, Khalil-Allafi J, Eggeler G, Multi-step martensitic transformations in Ni-rich NiTi alloys - an in-situ transmission electron microscopy investigation, Phil Mag 83 2003; 3: 339 – 363.
- [Asa85] Asaoka K, Kuwayama N, Okuno O, Miura I, Mechanical properties and biomechanical compatibility of porous titanium for dental implants, J Biomed Mat Res 1985; 19: 699 – 713.
- [Ash77] Ashman A, Moss ML, Implantation of porous polymethylmethacrylate resin for tooth and bone replacement, J Prosthet Dentistry 1977; 37: 657 – 665.
- [Asa03] Asaoka K, Kon M, Sintered porous titanium and titanium alloys as advanced biomaterials, Mater Sci Forum 2003; 426 – 432: 3079 – 3084.
- [Ass98] Assad M, Yahia LH, Rivard CH, Lemieux N, In vitro biocompatibility assessment of a nickel-titanium alloy using electron microscopy in situ end-labeling (EM-ISEL), J Biomed Mat Res 1998; 41: 154 – 161.
- [Ass03] Assad M, Jarzem P, Leroux MA, Coillard C, Chernyshov AV, Charette S, Porous titanium-nickel for intervertebral fusion in a sheep model, Part 1: Histophometric and radiological analysis 1, J Biomed Mater Res B 2003; B64: 107 – 120.
- [Ass03a] Assad M, Chernyshov AV, Jarzem P, Charette S, Porous titanium-nickel for intervertebral fusion in a sheep model, Part 2: Surface analysis and nickel release assessment, J Biomed Mater Res B 2003; 64: 121 – 129.
- [Aus05] Aust E, Gerling R, Oger B, Ebel T, Herstellung einer komplexen Titan-Knochenschraube durch Metallpulverspritzguss, Mat-wiss Werkstofftechn 2005; 36: 423 – 428.
- [Aus06] Aust E, Limberg W, Gerling R, Oger B, Ebel T, Advanced TiAl6Nb7 bone screw implant fabricated by metal injection moulding, Adv Eng Mat 2006; 8: 365 – 370.
- [Avi11] Avila C, Primo V, Calero JA, Garcia S, Biomechanical characterization of a new titanium foam applied as bone substitute in orthopaedic applications, Proc. of EURO PM 2011, Barcelona, ed. EPMA, Shrewsbury, UK, Vol. 2: 435 – 440.
- [Aye99] Ayers RA, Simske SJ, Bateman TA, Oetkus A, Sachdeva RLC, Gyunter VE, Effect of nitinol implant porosity on cranial bone ingrowth and apposition after 6 weeks. J Biomed Mat Res A 1999; 45: 42 - 47.

- [Aye07] Ayers R, Burkes D, Gottoli G, Yi HC, Moore JJ, The application of self-propagating high-temperature synthesis of engineered porous composite biomedical materials. *Mater Manufact Proc* 2007; 22: 481 – 488.
- [Ban01] Banhart J, Manufacture, characterisation and application of cellular metals and metal foams, *Progress Mat Sci* 2001; 46: 559 – 632.
- [Ban07] Bansiddhi A, Dundand DC, Shape-memory NiTi foams produced by solid state replication with NaF, *Intermetallics* 2007; 15: 1612 – 1622.
- [Ban08] Bansiddhi A, Sargeant TD, Stupp SI, Dunand DC, Porous NiTi for bone implants: A review. *Acta Biomater* 2008; 4: 773 – 782.
- [Ban08a] Bansiddhi A, Dundand DC, Shape-memory NiTi foams produced by replication of NaCl space-holders, *Acta Biomater* 2008; 4: 1996 – 2007.
- [Ban10] Bansiddhi A, Dunand DC, Shape-memory NiTi-Nb foams, *J Mater Res* 2010; 24: 2107 – 2117.
- [Bar92] Barouk LS, Osteotomies of the great toe, *J Foot Surg* 1992; 31: 388 – 399.
- [Bas97] Bastin GF, Rieck GD, Diffusion in the titanium-nickel system: I. Occurrence and growth of various intermetallic compounds. *Metall Trans* 1997; 5: 1817 – 1826.
- [Bau07] Baumann A, Moritz T, Lenk R, Manufacturing of ceramic-metal composites using multi-component injection moulding, *Proc. of EURO-PM* 2007, 15 – 17 October 2007, Toulouse, France, ed. EPMA, Shrewsbury, UK, 2007; Vol. 2: 189 – 193.
- [Ber97] Bergmann G, In vivo Messung der Belastung von Hüftimplantaten, Verlag Dr. Köster, Berlin, 1997.
- [Ber05] Bertheville B, Bidaux JE, Alternative powder metallurgical processing of Ti-rich NiTi shape memory alloys, *Scrip Mat* 2005, 52, 507 – 512.
- [Bio03] Biorthex Inc., The Actipore™ PLFx lumbar fusion system – surgical technique manual posterior approach, www.biorthex.com, 2003 (abgerufen am 22.11.2008).
- [Bio07] Biomet Orthopaedics, PPS® Porous plasma spray – focus on fixation, Produktinformation, www.biomet.com, 2007 (abgerufen am 06.12.2011).
- [Bio08] Biomet Orthopaedics, Regenerex™ – porous titanium construct, Produktinformation, www.biomet.com, 2008 (abgerufen am 06.12.2011).
- [Bis05] Biswas A, Porous NiTi by thermal explosion mode of SHS: processing, mechanism and generation of single phase microstructure, *Acta Mater* 2005; 53: 1415 – 1425.
- [Bla94] Black J, Biological performance of tantalum, *Clin Mat* 1994; 16: 167 – 173.
- [Bla11] Blanco JF, Sánchez-Guijo FM, Carrancio S, Muntion S, García-Brinon J, del Canizo MC, Titanium and tantalum as mesenchymal stem cell scaffolds for spinal fusion: an in vitro comparative study, *Eur Spine J* 2011; 20: 353 – 360.
- [Blo91] Bloebaum RD, Rhodes DM, Rubman MH, Hofmann AA, Bilateral tibial components of different cementless designs and materials, *Clin Orthop* 1991; 268: 179 – 187.
- [Blo97] Bloebaum RD, Mihalopoulos NL, Jensen JW, Dorr LD, Postmortem analysis of bone growth into porous-coated acetabular components, *J Bone Joint Surg Am* 1997; 79: 1013 – 1022.
- [Blo98] Bloebaum RD, Bachus KN, Jensen JW, Scott DF, Hoffmann AA, Porous-coated metal-backed patellar components in total knee replacement. A post-mortem retrieval analysis, *J Bone Joint Surg Am* 1998; 80: 518 – 528.
- [Bun05] Bundesministerium für Bildung und Forschung, Studie zur Situation der Medizintechnik in Deutschland im internationalen Vergleich, Bonn, Berlin, 2005.
- [Bob80] Bobyn JD, Pilliar RM, Cameron HU, Weatherly GC, Kent GM, The effect of porous surface configuration on the tensile strength of fixation of implants by bone ingrowth, *Clin Orthop* 1980; 149: 291 – 298.

- [Bob80a] Bobyn JD, Pilliar RM, Cameron HU, Weatherly GC, The optimum pore size for the fixation of porous-surfaced metal implants by ingrowth of bone, Clin Orthop 1980; 150: 263 – 270.
- [Bob92] Bobyn JD, Mortimer ES, Glassman AH, Engh CA, Miller JE, Brooks CE, Producing and avoiding stress shielding. Laboratory and clinical observations of noncemented total hip arthroplasty, Clin Orthop 1992; 274: 79 – 96.
- [Bob99] Bobyn JD, Stackpool GJ, Hacking SA, Tanzer M, Krygier JJ, Characteristics of bone ingrowth and interface mechanisms of a new porous tantalum material, J Bone Joint Surg Br 1999; 81: 907 – 914.
- [Bob04] Bobyn JD, Poggie RA, Krygier JJ, Lewellen DF, Hanssen AD, Lewis RJ, Unger AS, O’Keefe TJ, Christie MH, Nasser S, Wood JE, Stulberg SD, Tanzer M, Clinical validation of a structural porous tantalum biomaterial for adult reconstruction, J Bone Joint Surg Am 2004; 86: 123 – 129.
- [Bor10] Bormann T, Schumacher R, Müller B, Mertmann M, de Wild M, Properties of NiTi-structures fabricated by selective laser melting, 3rd European Conference for Clinical Nanomedicine, Poster, 10 – 12 May 2010, Basel, Schweiz, 2010.
- [Bra00]* Bram M, Stiller C, Buchkremer HP, Stöver D, Baur H, High-porosity titanium, stainless steel and superalloy parts, Adv Eng Mat 2000; 2: 196 – 199.
- [Bra00a]* Bram M, Nelles H, Buchkremer HP, Stöver D, Charakterisierung, mechanische Eigenschaften und Verformungsverhalten von hochporösen Formkörpern aus Titan und rostfreien Stählen, Mat-wiss Werkstofftechn 2000; 31: 497 – 500.
- [Bra00b]* Bram M, Nelles H, Buchkremer HP, Stöver D, Characteristic properties of highly porous titanium, stainless steel- and superalloys parts, Proc. of Powder Metallurgy World Congress, 12-16th Nov. 2000, Kyoto, Japan, ed. K. Kosuge, H. Nagai, 2000; 1131 – 1134.
- [Bra00c]* Bram M, Buchkremer HP, Stöver D, Pulvermetallurgie von porösen Formkörpern – Herstellung, Eigenschaften und Anwendungen, in „Pulvermetallurgie in Wissenschaft und Praxis“, Band 16: „Neue Produkte – neue Märkte“, Hrsg. H. Kolaska, VDI-Verlag, Düsseldorf, 2000: 47 – 67.
- [Bra01]* Bram M, Buchkremer HP, Laptev AM, Stöver D, Upscaling of Powder Metallurgical Production of Highly Porous Metals to Industrial Quantities in „Cellular Metals and Metal Foaming Technology“, ed. J. Banhart, M.F. Ashby, N.A. Fleck, MIT-Verlag, Bremen, 2001: 215 – 220.
- [Bra02]* Bram M, Ahmad-Khanlou A, Heckmann A, Fuchs B, Buchkremer HP, Stöver D, Powder metallurgical fabrication processes for NiTi shape memory alloys, Mat Sci Eng A 2002; 337: 254 – 263.
- [Bra02a]* Bram M, Ahmad-Khanlou A, Buchkremer HP, Stöver D, Vacuum plasma spraying of NiTi protection layers, Mat Letters 2002; 57: 647 – 651.
- [Bra02b]* Bram M, Laptev A, Buchkremer HP, Stöver D, Verfahren zur endkonturnahen Herstellung von hochporösen Formkörpern, Patent DE 102 24 671 C1, EP 15 23 390 B1, WO 2003 101 647 A3, AU 2003 245 820 A1 CA 24 88 364A1, BR 20311587A, PL 372 178 A1, US 714 78 19 B2, CN 186 36 30 A, AT 399 070 E, Anmeldung 2002.
- [Bra03]* Bram M, Kempmann C, Laptev A, Stöver D, Weinert K, Investigations on the machining of sintered titanium foams utilizing face milling and peripheral grinding, Adv Eng Mat 2003; 5: 441 – 447.
- [Bra03a]* Bram M, Laptev A, Buchkremer HP, Stöver D, Near net shape fabrication of highly porous parts by powder metallurgy, in „Cellular Metals and Metal Foaming Technology“, ed. J. Banhart, N.A. Fleck, MIT-Verlag, Bremen, 2003; 249 – 252.
- [Bra04]* Bram M, Laptev A, Buchkremer HP, Stöver D, Herstellung von hochporösen, endkonturnahen Titan-Formkörpern für biomedizinische Anwendungen, Mat-wiss Werkstofftechn 2004; 35: 213 – 218.
- [Bra04a]* Bram M, Laptev A, Buchkremer HP, Stöver D, Near net shape fabrication of highly porous titanium parts, in „Titanium Science and Technology“, ed. G. Lütjering, J. Albrecht, Wiley VCH, Weinheim, 2004; 487 – 494.

- [Bra05]* Bram M, Schiefer H, Bogdanski D, Köller M, Buchkremer HP, Stöver D, Evaluation of mechanical and biological properties of highly porous titanium parts, Proc. of Euro PM 2005, Prag, Czech Republic, ed. EPMA, Shrewsbury, UK, 2005; Vol. 2: 517 – 522.
- [Bra09]* Bram M, Cysne Barbosa AP, Köhl M, Buchkremer HP, Stöver D, Production of near-net-shape components with graded porosity by 2-C-MIM, Proc. of EURO-PM 2009, Copenhagen, Denmark, 2009; 441 – 448.
- [Bra10]* Bram M, Schiefer H, Köhl M, Cysne Barbosa AP, Buchkremer HP, Stöver D, Powder-metallurgical production and biomedical application of porous Ti implants, Proc. of World PM 2010, 10 – 14 October 2010, Florence, Italy, ed. EPMA, Shrewsbury, UK, 2010; 689 – 696.
- [Bra11]* Bram M, Köhl M, Buchkremer HP, Stöver D, Mechanical properties of highly porous NiTi alloys, J Mat Eng Perf 2011; 20: 522 – 528.
- [Brä09] Bräuninger M, Völpel H, Stöver J, Globale Absatzmärkte der deutschen Medizintechnik, Perspektiven und Prognosen 2020, Studie im Auftrag der HSH-Nordbank AG, Hamburg, 2009.
- [Brae11] Braem A, Mattheys T, Neirinck B, Schrooten J, van der Biest O, Veugels J, Porous titanium coatings through electrophoretic deposition of TiH₂-suspensions, Adv Eng Mat 2011; 13: 509 – 515.
- [Bre03] Breme J, Eisenbarth E, Biehl V, Titanium and its Alloys for Medical Applications, in Titanium and Titanium Alloys, ed. Leyens C, Peters M, Wiley-VCH, Weinheim, 2003; Chapter 16: 423 – 451.
- [Bro00] M. Browne, P.J. Gregson, Effect of mechanical surface treatment on metal ion release, Biomaterials 2000; 21: 385 – 392.
- [Bru01] Brunette DM, Tengvall P, Textor M, Thomson P, Titanium in Medicine, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2001.
- [Buc97] Buchkremer HP, Nelles H, Stöver D, Verfahren zur Herstellung poröser Formkörper aus Metall, Keramik oder Kompositwerkstoffen, Deutsches Patent DE 197 26 961, Anmeldung 1997.
- [Buc06]* Buchkremer HP, Bram M, Mentz J, Schiefer H, Stöver D, Hochporöse Titanbauteile für biomedizinische Anwendungen, 25. Hagener Symposium 2006, in „Pulvermetallurgie in Wissenschaft und Praxis“, Band 22: „Pulvermetallurgie – Kompetenz und Perspektive“, Hrsg. H. Kolaska, Heimdall-Verlag, Witten, 2006; 239 – 263.
- [Bue63] Buehler WJ, Gilfrich C, Wiley RC, Effect of Low-Temperature Phase Changes on the Mechanical Properties of Alloys Near Composition of TiNi, J Appl Phys 1963; 34: 1475-77.
- [Bue67] Buehler WJ, Wang FE, A summary of recent research on the nitinol alloys and their potential application in ocean engineering, Ocean Eng 1967; 1: 105 – 120.
- [Bue09] Buenconsejo PJS, Kim HY, Miyazaki S, Effect of ternary alloying elements on the shape memory behavior of Ti-Ta alloys, Acta Mat 2009; 57: 2509 – 2515.
- [Bus91] Buser D, Schenk RK, Steinemann S, Fiorellini JP, Fox CH, Stich H, Influence of surface characteristics on bone integration of titanium implants: A histomorphometric study in miniature pigs, J Biomed Mater Res 1991; 25: 889 – 902.
- [Cam73] Cameron HU, Pilliar RM, Macnab I, The effect of movement on the bonding of porous metal to bone, J Biomed Mater Res 1973; 7: 301 – 311.
- [Cam76] Cameron HU, Pilliar RM, Macnab I, The rate of bone ingrowth into porous metal, J Biomed Mater Res 1976; 10: 295 – 302.
- [Cam78] Cameron HU, Macnab I, Pilliar RM, A porous metal system for joint replacement surgery, Int J Artif Organs 1978; 1: 104 – 109.
- [Cas86] Cassarett L, Doull J, Klaassen CD, Amdur MO, Cassarett and Doull's Toxicology. Macmillan, New York, 1986.

- [Cen03] Centerpulse, Cancellous structured titanium (CSTiTM) – an optimal structure for bone in-growth and fixation, Produktinformation, www.centerpulseorthopaedics.com, 2003 (abgerufen am 06.12.2011).
- [Cha51] Chang LC, Read TA, Plastic deformation and diffusionless phase changes in metals - The gold-cadmium beta phase, *Trans AIME*, 1951; 191: 47 – 52.
- [Chu96] Chu CL, Wu SK, Yen YC, Oxidation behavior of equiatomic TiNi alloy in high temperature air environment, *Mat Sci Eng A* 1996; 216: 193 – 200.
- [Chu04] Chu CL, Chung CY, Lin PH, Wang SD, Fabrication of porous NiTi shape memory alloy for hard tissue implants by combustion synthesis. *Mat Sci Eng A* 2004; 366: 114 – 119.
- [Chu04a] Chu CL, Chung CY, Lin PH. Influence of solution treatment on the compressive properties of porous NiTi shape memory alloy of 53.4 Vol. % Ni fabricated by combustion synthesis, *J Mater Sci Letters* 2004; 39: 4949 – 4951.
- [Chu04b] Chung CY, Chu CL, Wang SD, Porous TiNi shape memory alloy with high strength fabricated by self-propagating high-temperature synthesis. *Mater Lett* 2004; 58: 1683 – 1686.
- [Chu05] Chu CL, Fabrication and properties of porous NiTi shape memory alloys for heavy load-bearing medical applications, *J Mater Proc Tech* 2005; 169 (1): 103 – 107.
- [Chu06] Chu CL, Chung JCY, Chu PK, Effects of heat treatment on characteristics of porous Ni-rich NiTi SMA prepared by SHS technique, *Trans Nonferrous Metal Soc China* 2006; 16: 49 – 53.
- [Cir02] Cirincione R, Anderson R, Zhou J, Mumm D, Soboyejo WO, An investigation of the effects of sintering duration and powder sizes on the porosity and compression strength of porous Ti-6Al-4V, in „Processing and Properties of Lightweight Cellular Metals and Structures“, eds. Ghosh A, Sanders T, Claar D, TMS, Warrendale, 2002; 189 – 200.
- [Cle81] Clemow AJ, Weinstein AM, Klawitter JJ, Koneman J, Anderson J, Interface mechanics of porous titanium implants, *J Biomed Mater Res* 1981; 15: 73 – 82.
- [Coa01] Coathup MJ, Blum GW, A comparison of bone remodeling around hydroxyapatite-coated, porous coated and grit-blasted hip replacements retrieved at post-mortem, *J Bone Joint Surg Br* 2001; 82: 118 – 123.
- [Coo85] Cook SD, Walsh KA, Haddad Jr RJ, Interface mechanics and bone growth into porous Co-Cr-Mo alloy implants, *Clin Orth* 1985; 271 – 280.
- [Coo88] Cook SD, Thongpreda N, Anderson RC, Haddad JR, The effect of post-sintering heat treatments on the fatigue properties of porous-coated Ti-6Al-4V alloy, *J Biomed Mater Res* 1988; 22: 287 – 302.
- [Coo88a] Cook SD, Barrack RL, Thomas KA, Haddad RJ, Quantitative analysis of tissue growth into human porous total hip components, *J Arthroplasty* 1988; 3: 249 – 262.
- [Coo95] Cook SD, Rust-Dawicki AM, In vivo evaluation of a CSTi dental implant: a healing time course study, *J Oral Implant* 1995; 21: 82 – 90.
- [Cut73] Cutright DE, Bhaskar SN, Perez B, Johnson RM, Cowan GS, Tissue reaction to nitinol wire alloy, *Oral Surg, Oral Med, Oral Pathol*, 1973; 35: 578 – 584.
- [Cys08]* Cysne Barbosa AP, Köhl M, Bram M, Buchkremer HP, Stöver D, Applicability of 2C-MIM to produce near-net-shape components with graded porosity, *Proc. of EURO-PM 2008*, Mannheim, Germany, 2008; Vol. 1: 21 – 26.
- [Cys11] Cysne Barbosa AP, Entwicklung des Zweikomponentenspritzgusses für metallische Pulver, *Dissertationsschrift*, Ruhr-Universität Bochum, 2011.
- [Cys11a]* Cysne Barbosa AP, Bram M, Buchkremer HP, Stöver D, 2-Component-MIM parts with a functional gradient in porosity, *Proc. of Int. Conf. on Powder Metallurgy & Particulate Materials MPIF*, 18 – 21 May 2011, San Francisco, USA, ed. MPIF, 2011; Vol. 4: 157 – 171.

- [Dav95] David A, Eitenmuller J, Muhr G, Pommer A, Bar HF, Ostermann PA, Schildhauer TA, Mechanical and histological evaluation of hydroxyapatite-coated, titanium-coated and grit-blasted surfaces under weight-bearing conditions, Arch Orthop Trauma Surg 1995; 114: 112 – 118.
- [Dav01] Davis NG, Teisen J, Schuh C, Dunand DC, Solid-state foaming of titanium by superplastic expansion of argon-filled pores, J Mater Res 2001; 16: 1508 – 1519.
- [Dec00] Decker M, Handbook of Biomaterials and Bioengineering, New York, 2000.
- [Dep01] Deporter DA, Todescan R, Watson PA, Pharoah M, Pilliar RM, Riley N, Nardinit K, A prospective human clinical trial of the Endopore® dental implant in restoring the partially edentulous maxilla using fixed prostheses, Int J Oral Maxillof Implant 2001; 16: 527 – 536.
- [DeP11] DePuy, Porocoat® Porous Coating, Produktinformation, www.depuy.com (abgerufen am 30.11.2011)
- [Doi09] Doi K, Matsushita T, Kokubo T, Fujibayashi S, Takemoto M, Nakamura T, Teraoka T, Kitagaki H, Hanami K, Mechanical properties of porous titanium and its alloys fabricated by powder sintering for medical use, Proc. of 17th Plansee-Seminar, ed. Sigl LS, Rödhammer P, Wildner H, Reutte, Österreich, 2009; GT10/1 – GT10/8.
- [Dro93] Dropmann M, Pulvermetallurgischer Spritzguss von Niob-Superlegierungen, Berichte des Forschungszentrums Jülich Nr. 2773, Jülich, 1993.
- [Duc86] Ducheyne P, Martens M, Orderly oriented wire meshes as porous coatings on orthopaedic implants. I: Morphology, Clin Mater 1986; 1: 59 – 67.
- [Dut93] Dutta RS, Mandangopal K, Gadiyar HS, Bannerjee S, Biocompatibility of NiTi shape memory alloys, British Corr J 1993; 28 (3): 217 – 221.
- [Due90] Duerig TW, Engineering aspects of shape memory alloys, Butterworth-Heinemann, London, Boston 1990.
- [Due94] Duerig TW, Ni-Ti shape memory alloys by powder metallurgical methods, Proc. of First Int. Conf. on Shape Memory and Superelastic Technologies SMST94, ed. Pelton AR, ASM The Materials Information Society, Pacific Grove, California, USA, 1994; 31 – 42.
- [Due11] Duerig TW, Pelton AR, Trepanier C, Nitinol, Chapter 9: Alloying and composition, SMST e-Elastic newsletter, www.asminternational.org, 2011 (abgerufen am 06.12.2011).
- [Dun98] Dunand DC, Teisen J, Superplastic Foaming of Titanium and Ti-6Al-4V, in Porous and Cellular Materials for Structural Applications, eds. Schwartz DS, Shih DS, Wadley HNG, Evans AG, MRS, Pittsburgh, 1998, Vol. 521: 231 – 236.
- [Dun04] Dunand DC, Processing of Titanium Foams, Adv Eng Mat 2004; 6: 369 – 376.
- [Ebe08] Ebel T, Titanium and titanium alloys for medical applications: opportunities and challenges, Powder Injection Moulding Int 2008; 2: 21 – 30.
- [Ech45] Echols DH, Colelough JA, Cranioplasty with tantalum plate – Report on eight cases, Surgery 1945; 14: 304 – 314.
- [Egg04] Eggeler G, Hornbogen E, Yawny A, Heckmann A, Wagner M, Structural and functional fatigue of NiTi shape memory alloys, Mat Sci Eng A 2004; 378: 24 – 33.
- [Epm04] European Powder Metallurgy Association (EPMA), Metal injection moulding – A manufacturing process for precision engineering components, Informationsbroschüre, Shrewsbury, UK, www.epma.com, 2004.
- [Epp03] Eppel M, Biomaterialien und Biomineralisation, Teubner-Verlag, Wiesbaden, 2003.
- [Ese04] Esenwein SA, Bodganski D, Krone L, Köller M, Eppel M, Muhr G, Zur Eignung von Formgedächtnislegierungen auf der Basis von NiTi (NITINOL®) als Implantatwerkstoff – Möglichkeiten zur klinischen Anwendung, Biomed Techn 2004; 49: 582 – 583.
- [Ese07] Esen Z, Bor S, Processing of Ti foams using magnesium spacer particles, Scripta Mat 2007; 56: 341 – 344.

- [Ese11] Esen Z, Bor S, Characterization of Ti-6Al-4V alloy foams synthesized by space holder technique, *Mat Sci Eng A* 2011; 528: 3200 – 3209.
- [Ess05] Es-Souni Mo, Es-Souni Ma, Fischer-Brandies H, Assessing the biocompatibility of NiTi shape memory alloys used for medical applications, *Anal Bioanal Chem* 2005; 381: 557 – 567.
- [Eva94] Evan EJ, Cell damage in vitro following direct contact with fine particles of titanium, titanium alloy and cobalt-chrome-molybdenum alloy, *Biomaterials* 1994; 15: 713 – 717.
- [Ewe91] Ewers U, Brockhaus A, Metal concentrations in human body fluids and tissues, in *Metals and their compounds in the environment*, ed. Merian E, VCH Verlagsgesellschaft Weinheim, 1991; 207 – 220.
- [Fan04] Fan G, Chen W, Yang S, Zhu J, Ren X, Otsuka K, Origin of abnormal multi-stage martensitic transformation behaviour in aged Ni-rich Ti-Ni shape memory alloys, *Acta Mat* 2004; 52: 4351 – 4362.
- [Fei95] Feighan JE, Goldberg VM, Davy D, Parr JA, Stevenson S, The influence of surface blasting on the incorporation of titanium-alloy implants in a rabbit intramedullary model, *J Bone Joint Surg Am* 1995; 77: 1380 – 1395.
- [Fer09] Ferri OM, Ebel T, Bormann R, High cycle fatigue behaviour of Ti6Al4V fabricated by metal injection moulding technology, *Mat Sci Eng A* 2009; 504: 107 – 113.
- [Fis04] Fischer H, Vogel B, Welle A. Applications of shape memory alloys in medical instruments, *Minim Invasive Therapy Allied Technol* 2004; 13: 248 - 253.
- [Fis11] Fischer H, Universitätsklinikum Aachen, Persönliche Mitteilung, Diskussionsrunde „Anwendungsmöglichkeiten poröses Titan“, Jülich, 22.07.2011.
- [Fra11] Franzen SF, Svensson M, Ackelid U, Elfström I, Influence of powder size and larger thickness on the properties of Ti-6Al-4V lattice structures manufactured by electron beam melting, *Proc. of EURO PM 2011, Barcelona*, ed. EPMA, Shrewsbury, UK, Vol. 2: 453 – 458.
- [Fre04] Frenzel J, Zhang Z, Neuking K, Eggeler G, High quality vacuum induction melting of small quantities of NiTi shape memory alloys in graphite crucibles, *J Alloys Comp* 2004; 385: 214 – 223.
- [Fre10] Frenzel J, George EP, Dlouhy A, Somsen Ch, Wagner MXF, Eggeler G, Influence of Ni on martensitic transformations in NiTi shape memory alloys, *Acta Mater* 2010; 58: 3444 – 3458.
- [Fro04] Frosch KH, Barvenicik F, Viereck V, Lohmann CH, Dressing K, Breme J, Brunner E, Stürmer KM, Growth behavior, matrix production, and gene expression of human osteoblasts in defined cylindrical titanium channels, *J Biomed Mater Res A* 2004; 68: 325 – 334.
- [Fuc00] Fuchs B, Pulvermetallurgische Herstellung einer NiTi-Formgedächtnislegierung aus elementaren Ausgangspulvern, Diplomarbeit, Jülich, 2000.
- [Fue94] Fuest C, Formgebung von Molybdän- und Titansiliziden über das Pulverformspritzen, *Berichte des Forschungszentrums Jülich Nr. 2983*, Jülich, 1994.
- [Fuj04] Fujibayashi S, Neo M, Kim HM, Kokubo T, Nakamura T, Osteoinduction of porous bioactive titanium metal, *Biomaterials* 2004; 25: 443 – 450.
- [Fun87] Funakubo H, *Shape memory alloys*, Gordon and Breach Science Publishers, New York, 1987.
- [Gal71] Galante J, Rostoker W, Lueck R, Ray RD, Sintered fiber metal composites as a basis for attachment of implants to bone, *J Bone Joint Surg Am* 1971; 53: 101 – 114.
- [Gal73] Galante J, Rostoker W, Fiber metal composites in the fixation of skeletal prosthesis, *J Biomed Mater Res* 1973; 7: 43 – 61.
- [Gal99] Gall K, Sehitoglu H, Chumlyakov YI, Kireeva IV, Maier HJ, The influence of aging on critical transformation stress levels and martensite start temperatures in NiTi: Part II: Discussion of experimental results, *J Eng Mater Technol* 1999; 121: 28 – 37.

- [Ger89] German RM, Optimization of powder-binder mixture for powder injection moulding, *Advances in powder metallurgy* 1989; Vol. 3: 51 – 65.
- [Ger97] German RM, Bose A, Injection molding of metals and ceramics, Metal Powder Industries Federation, Princeton, NJ, USA, 1997.
- [Gib97] Gibson LJ, Ashby MF, Cellular Solids, Cambridge University Press, Cambridge, 1997. ISBN 0-521-49911-9.
- [Gju99] Gjunter V (Erfinder), Biorthex Inc. (Rechtsnachfolger), Porous nickel-titanium alloy article, Patent United States Patent 5986169, 1999.
- [Gol04]* Golovin IS, Sinning HR, Bram M, Arhipov IK, Golovin SA, Damping in some metallic cellular metals due to microplasticity, *Mat Sci Eng A* 2004; 370: 531 – 536.
- [Goo07] Goodall R, Marmottant A, Salvo L, Mortensen A, Spherical pore replicated microcellular aluminium: Processing and influence on properties. *Mat Sci Eng A* 2007; 465: 124 – 135.
- [Gon92] Goncharuk NV, Martynova IF, Naidenova OR, Skorokhod VV, Solonin SM, Fridman GR, Characteristics of hyperelasticity and of shape memory of sintered porous titanium nickel-ide. *Sov Powd Metall Metal Ceram* 1992; 31: 330 – 333.
- [Goz99] Gozzi D, Montozzi M, Cignini PL, Apparent oxygen solubility in refractory carbides, *Solid State Ionics* 1999; 123: 1 – 10.
- [Gre97] Green SM, Grant DM, Kelly NR, PM processing of Ni-Ti shape memory alloy, *Powder Metallurgy*, 1997; 40: 43 – 47.
- [Gre05] Greiner C, Oppenheimer SM, Dunand DC, High strength, low stiffness, porous NiTi with superelastic properties. *Acta Biomater* 2005; 1: 705 – 716.
- [Gu10] Gu XN, Zhou WR, Zheng YF, Liu Y, Li YX, Degradation and cytotoxicity of lotus-type porous pure magnesium as potential tissue engineering scaffold material, *Mat Letters* 2010; 64: 1871 – 1874.
- [Hab07] Habijan T, Bremm O, Esenwein SA, Köller M, Influence of Ni ions on human multipotent mesenchymal stromal cells (hMSCs), *Mat-wiss Werkstofftechn* 2007; 38: 969 – 974.
- [Hac01] Hackenbroch MH, History of implant materials in orthopaedic surgery, *Nov. Acta Leopoldina NF84*, 2001; 321: 11 – 26.
- [Hah70] Hahn H, Palich W, Preliminary evaluation of porous metal surfaced titanium for orthopaedic implants, *J Biomed Mater Res* 1970; 4: 571 – 577.
- [Hal02] Hallab NJ, Vermes C, Messina C, Roebuck KA, Glant TT, Jacobs JJ. Concentration- and composition-dependent effects of metal ions on human MG-63 osteoblasts. *J Biomed Mater Res* 2002; 60: 420 – 433.
- [Har07] Hartwig T, 2C-Molding for MIM, Proc. of EURO-PM 2007, 15 – 17 October 2007, Toulouse, France, ed. EPMA, Shrewsbury, UK, 2007; Vol. 2: 197 – 202.
- [Hau82] Hausner HH, Kumar Mal M, Handbook of Powder Metallurgy, 2nd Ed., Chemical Publishing Co, 1982.
- [Hay92] Haynesworth SE, Goshima J, Goldberg VM, Caplan AI, Characterization of cells with osteogenic potential from human marrow, *Bone* 1992; 13: 81 – 83.
- [Hay97] Hayes R, The carcinogenicity of metals in human, *Cancer Causes and Control* 1997; 8: 321 – 327.
- [Hea99] Head WC, Mallory TH, Emerson RH, The proximal porous coating alternative for total hip arthroplasty, *Orthopaedics* 1999; 22: 813 – 815.
- [Hea03] Heaney DS, German RM, Defect-free sintering of two material powder injection moulding components, *J Mat Sci* 2003; 38: 4869 – 4874.
- [Hec02] Heckmann A, Hornbogen E, Effects of thermomechanical treatments on pseudo-elastic fatigue of a NiTi alloy, *Mat Sci Forum* 2002; 394-395: 325 – 328.
- [Hec03] Heckmann A, Hornbogen E, Microstructure and pseudo-elastic low-cycle amplitude fatigue of NiTi, *J. Phys. IV France* 2003; 112: 831 – 834.

- [Hei07] Heinel P, Rottmair A, Körner C, Singer RF, Cellular titanium by selective electron beam melting, *Adv Eng Mat* 2007; 9: 360 – 364.
- [Hei08] Heinel P, Körner C, Singer RF, Selective electron beam melting of cellular titanium: Mechanical properties, *Adv Eng Mat* 2008; 10: 882 – 888.
- [Hei08a] Heinel P, Müller L, Körner C, Singer RF, Müller FA, Cellular Ti-6Al-4V structures with interconnected macroporosity for bone implants fabricated by selective electron beam melting, *Acta Biomater* 2008; 4: 1536 – 1544.
- [Hen93] Hench LL, Wilson G, An introduction to bioceramics, World scientific publishing Co. Pte. Ltd., Singapore, 1993: 1 – 24.
- [Hey94] Hey JC, Jardine AP, Shape memory TiNi synthesis from elemental powders, *Mat Sci Eng A* 1994; 188: 291 – 300.
- [Hil66] Hille GH, Titanium for surgical implants, *J of Mat*, 1966; 1: 373 – 383.
- [Hir71] Hirschhorn J, McBeath A, Dustoor M, Porous titanium surgical implant materials, *J Biomed Mater Res Symp* 1971; 2: 49 – 67.
- [Hod00] Hodgson DE, Brown JW, Using Nitinol Alloys, ed. Shape Memory Applications Inc., San Jose, California, USA, 2000.
- [Hof01] Hofmann AA, Evanich CJ, Ferguson RP, Camargo MP, Ten- to 14-year clinical followup of the cementless Natural-Knee system, *Clin Orthop* 2001; 388: 85 – 94.
- [Hol95] Holleman AF, Wiberg E, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, New York, 1995.
- [Hon08] Hong TF, Guo ZX, Yang R, Fabrication of porous titanium scaffold materials by a fugitive filler method, *J Mater Sci: Mater in Med* 2008; 19: 3489 – 3495.
- [Hor86] Hornbogen E, Thumann M, Die martensitische Phasenumwandlung und deren werkstofftechnische Anwendungen. DGM Informationsgesellschaft Verlag, Oberursel, 1986.
- [Hor91] Hornbogen E, Warlimont H, *Metallkunde: Aufbau und die Eigenschaften von Metallen und Legierungen*, Springer-Verlag, 2. Auflage, Berlin, Heidelberg, New York, 1991.
- [Hor00] Hornbogen E, Mertinger V, Wurzel D, Microstructure and tensile properties of two binary NiTi alloys, *Scripta Mat* 2001; 44: 171 – 178.
- [Hsu07] Hsu YH, Turner IG, Miles AW, Fabrication of porous bioceramics with porosity gradients similar to the bimodal structure of cortical and cancellous bone, *J Mater Sci: Mater Med* 2007; 18: 2251 – 2256.
- [Hum01] van Humbeeck J, Shape memory alloys: A material and a technology, *Adv Eng Mat* 2001; 3: 837 – 849.
- [Igh85] Igharo M, Wood JV, Compaction and sintering phenomena in titanium-nickel shape memory alloys, *Powder Metallurgy* 1985, 28, 131 – 139.
- [Igh86] Igharo M, Wood JV, Consolidation of rapidly solidified Ti-Ni intermetallics, *Powder Metallurgy* 1986; 29: 37 – 41.
- [Ils90] Ilschner B, *Werkstoffwissenschaften*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1990.
- [Img08] Imgrund P, Rota A, Schmidt H, Capretti G. μ -MIM: Making the most of NiTi, *Metal Powder Report* 2008; 63: 21 – 24.
- [Imw05] Imwinkelried T, Persönliche Mitteilung, 2005.
- [Imw07] Imwinkelried T, Mechanical properties of open-pore titanium foam, *J Biomed Mater Res A* 2007; 81: 964 – 970.
- [Itä01] Itälä AI, Ylänen HO, Ekholm C, Karlsson KH, Aro HT, Pore diameter of more than 100 μ m is not requisite for bone ingrowth in rabbits, *J Biomed Mater Res* 2001; 58: 679 – 683.
- [Iti94] Itin VI, Gjunter VE, Shabalovskaya SA, Sacheva RLC, Mechanical properties and shape memory of porous nitinol, *Mat. Characterization* 1994, 32, 179 – 187.

- [Jac72] Jackson CM, Wagner HJ, Wasilesky RJ, 55-Nitinol – The alloy with a memory: Its physical metallurgy, properties and applications, Nasa publication SP-5110, Washington D.C., USA; 1972: 42 – 59.
- [Jar02] Jarzem P, Leroux M, Assad M, Simonovich A, Fomichev N, Baykylov A, Porous TiNi device for degenerative disc diseases: preclinical study, Proc. of 48th Annual Meeting of the Orthopaedic Research Society, Dallas, TX, USA; 2002.
- [Jar08] Jardin P, Baure G, Alef J, Multi-strike shape memory foams, URL: <http://www.shapechange.com/Presentations/Poster2.pdf> (Abgerufen am 26. November 2008).
- [Jas92] Jasty M, Bragdon CR, Maloney WJ, Mulroy RJ, Haire T, Crowinshield RD, Harris WH, Bone ingrowth into low modulus composite plastic porous-coated canine femoral component, J Arthroplasty 1992; 7: 253 – 259.
- [Jee00] Jee CSY, Ozguven N, Guo ZX, Evans JRG, Preparation of high porosity metal foams, Metall Mater Trans B 2000; 31: 1345 – 1352.
- [Jia06] Jiang HC, Rong LJ, Ways to lower transformation temperatures of porous NiTi shape memory alloy fabricated by self-propagating high-temperature synthesis, Mat Sci Eng A 2006; 438: 883 – 886.
- [Joh82] Johnson WA, Domingue JA, Reichman SA, P/M processing and characterization of controlled transformation temperature of NiTi, J de Phys Coll C4 1982; 43: 285 – 290.
- [Joh98] Johansen K, TiC-Zusatz pulvermetallurgisch hergestellter NiTi-Formgedächtnislegierungen, Dissertation Ruhr-Universität Bochum, VDI-Fortschrittsberichte, Reihe 5, Nr. 539, VDI-Verlag Düsseldorf, 1998.
- [Joh99] Johansen K, Voggenreiter H, Eggeler G, On the effect of TiC particles on the tensile properties and on the intrinsic two way effect of NiTi shape memory alloys produced by powder metallurgy, Mat Sci Eng A 1999; 273 – 275: 410 – 414.
- [Kan02] Kang SB, Yoon KS, Kim JS, Nam TH, Gyunter VE, *In vivo* results of porous NiTi shape memory alloy: Bone response and growth, Mater Trans 2002; 43: 1045 - 1048.
- [Kat90] Kato H, Koyari T, Miura S, Isonishi K, Tokinaze M, Shape memory characteristics in powder metallurgy TiNi alloys, Scripta Met Mat 1990; 24: 2335 – 2340.
- [Kat94] Kato H, Koyari T, Tokazane M, Miura S, Stress strain behavior and shape memory effect in powder metallurgy TiNi alloys, Acta Metall et Mat 1994; 42: 1351 – 1358.
- [Kha02] Khalil-Allafi J, Dlouhy A, Eggeler G. Ni₄Ti₃-Precipitation during Aging of NiTi Shape Memory Alloys and its influence on Martensitic Phase Transformations. Acta Mat 2002; 50: 4255 – 4274.
- [Kea87] Kearns MW, Blenkinsop PA, Barber AC, Farthing TW, Fabrication of a novel porous metal, Metals Mat 1987; 3: 85 – 88.
- [Kea88] Kearns MW, Blenkinsop PA, Barber AC, Farthing TW, Manufacture of a novel porous material, Int J Powder Metall 1988; 24: 59 – 64.
- [Kim92] Kim S, Shape Memory Alloys - Its Present and Future, The First Pacific Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM-1), Conf Proc 1992; 59.
- [Kim04] Kim JS, Kang JH, Kang SB, Yoon KS, Kwon YS, Porous TiNi biomaterial by self-propagating high-temperature synthesis, Adv Eng Mat 2004; 6: 403 – 406.
- [Kim05] Kim JI, Kim HY, Inamura T, Hosoda H, Miyazaki S, Shape meory characteristics of Ti-22Nb-(2-8)Zr (at.%) biomedical alloys, Mat Sci Eng A 2005; 403: 334 – 339.
- [Koh90] Kohn DH, Ducheyne P, A parametric study of the factors affecting the fatigue strength of porous coated Ti-6Al-V4 implant alloy, J Biomed Mater Res 1990; 24: 1483 – 1501.
- [Koh92] Kohn DH, Materials for bone and joint replacement, in „Materials Science and Technology, a Comprehensive Treatment (Chapter 14: Medical and Dental Materials)“, ed. Williams DF, VCH-Verlag, Weinheim, 1992: 31 – 109.

- [Köh07]* Köhl M, Bram M, Coenen B, Buchkremer HP, Stöver D, Herstellung von Halbzeugen aus NiTi-Legierungen, Patent DE 10 2007 047 523, Anmeldung 2007.
- [Köh08]* Köhl M, Mentz J, Bram M, Buchkremer HP, Stöver D, Production of Highly Porous Near Net Shape Components for Biomedical Applications, in Metfoam 2007 (Porous Metals and Metallic Foams), DEStech Publications, eds. Lefebvre LP, Banhart J, Dunand DC, 2008; 295 – 298.
- [Köh08a]* Köhl M, Cysne Barbosa AP, Bram M, Habijan T, Buchkremer HP, Köller M, Stöver D, Use of net-shaped NiTi with a defined porosity as energy-absorbers and implant materials, Proc. of EURO-PM 2008, Mannheim, Germany, ed. EPMA, Shrewsbury, UK, 2008; Vol. 1: 101 – 106.
- [Köh09] Köhl M, Endkonturnahe Herstellung von biomedizinischen Implantaten mit definierter Porosität durch Metallpulverspritzgießen, Dissertationsschrift, Ruhr-Universität Bochum, 2009.
- Köh09a)* Köhl M, Habijan T, Bram M, Buchkremer HP, Stöver D, Köller M, Powder metallurgical near-net-shape fabrication of porous NiTi shape memory alloys for use as long term implants by the combination of the metal injection moulding process with the space holder technique, Adv Eng Mat 2009; 11: 959 – 968.
- [Köh11]* Köhl M, Bram M, Moser A, Beck T, Buchkremer HP, Stöver D, Characterization of porous, net-shaped Ti and NiTi alloys regarding their damping and energy absorbing capacity, Mat Sci Eng A 2011; 528: 2452 – 2462.
- [Koo99] van Kooten TG, Klein CL, Wagner M, Kirkpatrick CJ, Focal adhesions and assessment of cytotoxicity, J Biomed Mater Res 1999; 46: 33 – 43.
- [Kos83] Kostomov AG, Lunin LE, Fedorova NE, Chernyshev LI, Theory and technology of the component formation process, Powder Metallurgy and Metal Ceramics 1983; 22: 428 – 431.
- [Kro98] Kroger H, Venesmaa P, Jurvelin J, Miettinen H, Suomalainen O, Alhava E, Bone density at the proximal femur after total hip arthroplasty, Clin Orthop Relat Res 1998; 352: 66 – 74.
- [Kro04]* Krone L, Schüller E, Bram M, Hamed OA, Buchkremer HP, Stöver D, Mechanical Behaviour of NiTi Parts Prepared by Powder Metallurgical Methods, Mat Sci Eng A 2004; 378: 185 – 190.
- [Kro05] Krone L, Metal Injection Moulding (MIM) von NiTi Bauteilen mit Formgedächtniseigenschaften, Dissertationsschrift, Ruhr-Universität Bochum, 2005.
- [Kro05a]* Krone L, Mentz J, Bram M, Buchkremer HP, Stöver D, Wagner M, Eggeler G, Christ D, Reese S, Bogdanski D, Köller M, Esenwein SA, Muhr G, Prymak O, Epple M, The potential of powder metallurgy for the fabrication of biomaterials on the basis of nickel-titanium: A case study with a staple showing shape memory behaviour. Adv Eng Mater 2005; 7: 613 – 619.
- [Kuj03] Kujala S, Rhyhanen J, Danilov A, Tuukkanen J, Effect of porosity on the osteointegration and bone ingrowth of a weight-bearing nickel-titanium bone graft substitute, Biomaterials 2003; 24: 4691 – 4697.
- [Kup02] Kupp D, Claar D, Flemmig K, Processing of controlled porosity titanium-based materials, in „Processing and Properties of Lightweight Cellular Metals and Structures“, Eds. Ghosh A, Sanders T, Claar D, TMS, Warrendale, 2002; Part 2: 126 – 132.
- [Kur49] Kurdjumov GV, Khandros LG, First reports of thermoelastic behaviour of the martensitic phase of Au-Cd alloys, Doklady Akademii Nauk SSSR, 1949; 66: 211 – 213.
- [Lac96] Lacy S, Meritt K, Brown S, Puryear A, Distribution of nickel and cobalt following dermal and systematic administration with *in vitro* and *in vivo* studies, J Biomed Mater Res 1996; 32: 279 – 283.
- [Lag02] Lagoudas DC, Vandygriff EL, Processing and characterization of NiTi porous SMA by elevated pressure sintering, J Intell Mater Syst Struct 2002; 13: 837 – 850.
- [Lan11] van Langelaan EJ, PM porous coated cementless total hip arthroplasty – the pore size conundrum, Vortrag, EURO PM 2011, Barcelona, Spain, 12.10.2011.

- [Lap04]* Laptev A, Bram M, Buchkremer HP, Stöver D, Study of a production route for titanium parts combining very high porosity and complex shape, Powder Metallurgy 2004; 47: 85 – 92.
- [Lap05]* Laptev A, Vyal O, Bram M, Buchkremer HP, Stöver D, Green strength of powder compacts provided for production of highly porous titanium parts, Powder Metallurgy 2005; 48: 358 – 364.
- [Lan86] Lange G, Ungethüm M, Metallische Implantatwerkstoffe, Zeitschrift für Metallkunde, 1986; 77: 545 – 552.
- [Lar95] Larsson C, Thomson P, Aronsson BO, Rodahl M, Lausmaa J, Kasemo B, Ericson LE, Bone response to surface-modified titanium implants: studies on the early tissue response to machined and electropolished implants with different oxide thicknesses. Biomaterials 1996; 17: 605 – 616.
- [Lev06] Levine B, Sporer S, Poggie RA, Della Valle CJ, Jacobs JJ, Experimental and clinical performance of porous tantalum in orthopaedic surgery, Biomaterials 2006; 27: 4671 – 4681.
- [Lev07] Levine B, A new area in porous metals: Applications in orthopaedics, in „Met Foam 2007: Porous Metals and Metallic Foams“, DEStech Publications Inc., Lefebvre LP, Banhart J, Dunand DC, Hrsg., Pennsylvania, USA, 2007; 251 – 254.
- [Lex00] Lexikon der Physik, CD-Rom, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 2000.
- [Ley11] Leyens C, Technische Universität Dresden, Persönliche Mitteilung, Diskussionsrunde „Anwendungsmöglichkeiten poröses Titan“, Jülich, 22.07.2011.
- [Li98] Li BY, Rong LJ, Li YY, Porous NiTi alloy prepared from elemental powder sintering, J Mater Res 1998, 13, 2847 – 2851.
- [Li99] Li BY, Rong LJ, Li YY, Microstructure and superelasticity of porous NiTi alloys, Sci China Series E - Technol Sci 1999; 42: 94 – 99.
- [Li00] Li BY, Rong LJ, Li YY, Gjunter VE, A recent development in producing porous NiTi shape memory alloys, Intermetallics 2000; 8: 881 – 884.
- [Li00a] Li BY, Rong LJ, Li YY, Gjunter VE, Synthesis of porous Ni-Ti-shape-memory alloys by self-propagating synthesis: Reaction mechanism and anisotropy in pore structure, Acta Mat 2000; 48: 3895 – 3904.
- [Li00b] Li BY, Rong LJ, Li YY, The influence of addition of TiH₂ in elemental powder sintering porous Ni-Ti alloys, Mat Sci Eng A 2000; 281: 169 – 175.
- [Li00c] Li BY, Rong LJ, Li YY, Gjunter VE, An investigation of the synthesis of Ti-50At. Pct. Ni alloys through combustion synthesis and conventional powder sintering, Metall Mat Trans A 2000; 31: 1867 – 1871.
- [Li02] Li JP, Li SH, de Groot K, Layrolle P, Preparation and characterization of porous titanium, Key Eng Mater 2002; 218: 51 – 54.
- [Li02a] Li YH, Rong LJ, Li YY, Compressive property of porous NiTi alloy synthesized by combustion synthesis, J Alloys Comp 2002; 345: 271 – 274.
- [Li02b] Li YH, Rong LJ, Li YY, Gjunter VE, Influence of Ti powder characteristics on combustion synthesis of porous NiTi alloy, J Mater Sci Technol 2002; 18: 248 – 250.
- [Li03] Li JP, de Groot K, Porous titanium foam with reticulate structure for orthopaedic implant, Proc. of 10th World Conference on Titanium, eds. G. Lütjering, J. Albrecht, Wiley-VCH, Weinheim, 2003; 3157 – 3164.
- [Li03a] Li JP, Li SH, de Groot K, Layrolle P, Improvement of porous titanium with thicker struts, Key Eng Mater 2003; 240: 547 – 550.
- [Li04] Li H, Oppenheimer SM, Stupp SI, Dunand DC, Brinson LC, Effects of pore morphology and bone ingrowth on mechanical properties of microporous titanium as an orthopaedic implant material, Mat Trans A 2004; 45: 1124 – 1131.
- [Li09] Li DS, Zhang YP, Eggeler G, Zhang XP, High porosity and high strength porous NiTi shape memory alloy with controllable pore characteristics, J Alloys Compound Letters 2009; 470: L1 – L5.

- [Lim11] Lima Corporate, Trabecular Titanium™ – Naturae imitatio, Produktinformation, www.lima.it, 2011 (abgerufen am 06.12.2011).
- [Liu97] Liu Y, van Humbeeck J, On the damping behaviour of NiTi shape memory alloy, *J de Phys IV Coll C5* 1995; 7: 519 – 524.
- [Liu98] Liu Y, Xie Z, van Humbeeck J, Delaey L, Asymmetry of stress-strain curves under tension and compression for NiTi shape memory alloys, *Acta Mat* 1998; 46: 4325 – 4338.
- [Loi03] Loibl HB, Gornik C, Griesmayer E, Kukla C, Zlatkov B, 2-Komponenten-Pulverspritzgießen, *Österr. Kunststoff Zeitschrift* 2003; 34: 258 – 260.
- [Mac06] Macheras GA, Papagelopoulos PJ, Kateros K, Kostakos AT, Baltas D, Karachalios TS, Radiological evaluation of the metal bone interface of a porous tantalum monoblock acetabular component, *J Bone Joint Surg Br* 2006; 88: 304 – 309.
- [Mar91] Martynova I, Skorohod V, Solonin S, Goncharuk S. Shape memory and superelasticity behavior of porous Ti-Ni material. *J de Phys IV* 1991; 1: 421 – 426.
- [Mar93] Martell JM, Pierson III RH, Jacobs JJ, Rosenberg AG, Maley M, Galante JO, Primary total hip reconstruction with a titanium fiber-coated prosthesis inserted without cement, *J Bone Joint Surg Am* 1993; 75: 554 – 571.
- [Mar95] Mari D, Dunand DC, NiTi and NiTi-TiC composites: Part 1: Transformation and thermal cycling behavior, *Metal Mater Trans A* 1995; 26: 2823 - 2847.
- [Mas96] Massalski TB, Okamoto H, Subramanian PR, Kacprzak L (Hrsg.). *Binary Alloy Phase Diagrams*. ASM International, 2. Auflage, Materials Park, Ohio 1996.
- [Mau07] Mauer G, Vaßen R, Stöver D, Controlling the oxygen contents in vacuum plasma sprayed metal alloy coatings, *Surf Coat Techn* 2007; 201: 4796 – 4799.
- [Med04] Meding JB, Keating EM, Ritter MA, Faris PM, Berend ME, Minimum ten-year follow-up of a straight-stemmed, plasma-sprayed, titanium alloy uncemented femoral component in primary total hip arthroplasty, *J Bone Joint Surg Am* 2004; 86: 92 – 97.
- [Meh07] Mehrer H, Diffusion in binary intermetallics, in „Diffusion in Solids: Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes“, ed. Mehrer H, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 2007; 341 – 369.
- [Mei08] Meier H, Haberland C, Experimental studies on selective laser melting of metallic parts, *Materialwiss Werkstofftechn* 2008; 39: 665 – 670.
- [Mei10] Meier H, Haberland C, Frenzel J, Zarnetta R, Selective laser melting of NiTi shape memory alloys, in „Innovative Developments in Design and Manufacturing – Advanced Research in Virtual and Rapid Prototyping“, 2010; 233 – 238.
- [Mel01] Melican M, Zimmermann M, Dhillon M, Ponnambalam A, Curadeau A, Parsons J, Three dimensional printing and porous metallic surfaces: a new orthopaedic application, *J Biomed Mater Res* 2001; 55: 194 – 202.
- [Mem08] Memory Metalle. Infoblatt No. 4, Ausgewählte Eigenschaften von NiTi-Legierungen, www.memory-metalle.de/html/03_knowhow/PDF/MM_04_properties_d.pdf (abgerufen am 27. November 2008).
- [Men06]* Mentz J, Bram M, Buchkremer HP, Stöver D, Improvement of mechanical properties of powder metallurgical NiTi Shape Memory Alloys, *Adv Eng Mater* 2006; 8: 247 – 252.
- [Men06a]* Mentz J, Krone L, Bram M, Buchkremer HP, Stöver D, Influence of Heat Treatment on Properties of Hot Isostatic Pressed (HIP) NiTi, *Int. Conf. on Shape Memory and Superelastic Technologies, SMST*, 3 – 7 October 2004, Baden-Baden, Germany, 2006, 489 – 494.
- [Men08]* Mentz J, Bram M, Buchkremer HP, Stöver D, Influence of heat treatments on the mechanical properties of high-quality Ni-rich NiTi produced by powder metallurgical methods, *Mater Sci Eng A* 2008; 481-482: 630 – 634.
- [Men08a] Mentz J, Frenzel J, Wagner MFX, Neuking K, Eggeler G, Buchkremer HP, Stöver D. Powder metallurgical processing of NiTi shape memory alloys with elevated transformation temperatures. *Mater Sci Eng A* 2008; 491: 270 – 278.

- [Men08b]* Mentz J, Bram M, Buchkremer HP, Stöver D, Improvement of Mechanical Properties of Powder Metallurgical NiTi by Reduction of Impurity Phases, Int. Conf. on Shape Memory and Superelastic Technologies SMST, 7 – 11 May 2006, eds. Berg B, Mitchell MR, Proft J, Pacific Grove, California, USA, 2008; 399 – 408.
- [Mic06] Michutta J, Somsen C, Yawny Y, Dlouhy A, Eggeler G, Elementary martensitic transformation processes in Ni-rich NiTi single crystals with Ni_4Ti_3 precipitates, Acta Mat 2006; 54: 3525 – 3542.
- [Miy82] Miyazaki S, Ohmi Y, Otsuka K, Suzuki Y, Characteristics of deformation and Transformation Pseudoelasticity in Ti-Ni Alloys, J de Phys 1982; 43: 255 – 260.
- [Miy84] Miyazaki S, Kimura S, Otsuka K, Suzuki Y, The habit plane and transformation strain with the martensitic transformation in TiNi single crystals, Scripta Metall 1984; 18: 883 – 890.
- [Miy86] Miyazaki S, Imai T, Igo Y, Otsuka K, Effect of Cyclic Deformation on the Pseudoelasticity Characteristics of Ti-Ni Alloys, Metall trans A 1986, 17: 115 - 120.
- [Miy86b] Miyazaki S, Otsuka K, Deformation and Transition Behavior associated with the R-Phase in TiNi Alloys, Metall Trans A 1986; 17: 53 - 63.
- [Miy90] Miyazaki S, Kohiyama Y, Otsuka K, Duerig TW, Effects of several factors on the ductility of the Ti-Ni alloy, Mat Sci Forum 1990; 56 – 58: 765 – 770.
- [Miy99] Miyazaki S, Ishida A, Martensitic transformation and shape memory behavior in sputter-deposited TiNi-base thin films, Mat Sci Eng A 1999; 273 – 275: 106 – 133.
- [Miy07] Miyazaki S, Kim HY, TiNi-base and Ti-base shape memory alloys, Mat Sci Forum 2007; 561-565: 5 – 21.
- [Mol06] Moll D. Literaturstudie: Kombinationsversorgung von Zähnen und Implantaten, Dissertationsschrift, RWTH Aachen, 2006.
- [Mue63] Mueller MH, Knott HW. Trans Metal Soc AIME 1963;227:674.
- [Muh97] Muhr G, Kneissl C, Einfluss der Trainingsbehandlung auf die Ermüdung von Ni-Ti-Formgedächtnislegierungen, Metall 1997; 51: 548 - 553.
- [Mül06] Müller U, Imwinkelried T, Horst M, Sievers M, Graf-Hausner U, Do human osteoblasts grow into open-porous titanium?, Europ Cells and Mat 2006; 11: 8 – 15.
- [Mur81] Murray GAW, Semple JC, Transfer of tensile loads from a prosthesis to bone using porous titanium, J Bone Joint Surg Br 1981; 63: 138 – 141.
- [Mur87] Murray JL, Wriedt HA, The O-Ti (oxygen-titanium) system, Bull of Alloy Phase Diagrams 1987; 8: 148 – 165.
- [Nai97] Naidu SH, Moulton MJR, Cuckler JM, Ducheyne P, Orderly oriented wire mesh: a novel porous coating, Orthopaedics 1997; 205: 437 – 442.
- [Nak03] Nakajima H, Ikeda T, Hyun SK, Fabrication of lotus-type porous metals and physical properties, Int. Conf. on Cellular Metals and Metal Foaming Technology, eds. Banhart J, Fleck NA, Mortensen A, MIT-Verlag, Berlin, 2003, 191 – 202.
- [Nas04] Nasser S, Poggie RA, Revision and salvage patellar arthroplasty using a porous tantalum implant, J Arthroplasty 2004; 19: 562 – 572.
- [Nel96] Nelles H, Buchkremer HP, Stöver D, Verfahren zur Herstellung hochporöser, metallischer Formkörper, Patent DE 196 38 927, Anmeldung 1996.
- [Nel01] Nelles H, Bader V, Buchkremer HP, Ahmad-Khanlou A, Bram M, Stöver D, Herstellung von Bauteilen durch Metallformspritzen (Metal Injection Moulding), Patent DE 101 20 172 C1, EP 13 81 484 A2, US 20040146424 A1, WO 2002 085 561 A3, Anmeldung 2001.
- [Nel02] Nelles H, Bram M, Buchkremer HP, Stöver D, Method for the production of near-net-shape metallic and/or ceramic parts, Patent DE 102 48 888 B4, WO 2004 039 748 A1, AU 2003 271 541 A1, EP 16 25 101 A1, CA 25 02 192 A1, US 735 13 71 B2, Anmeldung 2002.
- [Nii03] Niinomi M, Review – Recent research and development in titanium alloys for biomedical applications and health care goods, Sci Techn Adv Mat 2003; 4: 445 – 454.

- [Nil73] Nilles JL, Coletti JR, Wilson C, Biomechanical evaluation of bone-porous material interfaces, *J Biomed Mat Res* 1973; 7: 231 – 251.
- [Nis86] Nishida M, Wayman CM, Honma T, Precipitation process in near-equiatomic TiNi shape memory alloys, *Metall Trans A* 1986; 17: 1505 – 1515.
- [Nis05] Nishiyabu KM, Matsuzaki S, Tanaka S, Fabrication and mechanical properties of functionally graded micro porous metals by MIM-base powder space holder method, in *Sandwich Structures 7: Advancing with sandwich structures and materials*, Springer Verlag, Ed. Thomson OT, 2005; Part 7: 733 – 742.
- [Niu09] Niu W, Bai C, Qiu G, Wang Q, Processing and properties of porous titanium using space holder technique, *Mat Sci Eng A* 2009; 506: 148 – 151.
- [Nyb98] Nyborg L, Carlström E, Warren A, Bertilsson H, Guide to injection moulding of ceramics and hardmetals under special consideration of fine powder, *Powder Metallurgy* 1998; 41: 41 – 45.
- [Oba10] Obasi GC, Ferri OM, Ebel T, Bormann R, Influence of processing parameters on mechanical properties of Ti-6Al-4V alloy fabricated by MIM, *Mat Sci Eng A* 2010; 527: 3929 – 3935.
- [Oel32] Ölander A, The Crystal Structure of AuCd, *Z Kristallogr A* 1932; 84: 145 – 148.
- [Oh03] Oh IH, Nomura N, Masahashi N, Hanada S, Mechanical properties of porous titanium compacts prepared by powder sintering, *Scripta Mater* 2003; 49: 1197 – 1202.
- [Ohn11] Ohnesorge JAK, Universitätsklinikum Aachen, Persönliche Mitteilung, Diskussionsrunde „Anwendungsmöglichkeiten poröses Titan“, Jülich, 22.07.2011.
- [Oka93] Okamoto H, N-Ti (nitrogen – titanium), *J Phase Equilibria* 1993; 14: 536.
- [Oka95] Okamoto H, Comment on C-Ti (carbon – titanium), *J Phase Equilibria* 1995; 16: 522 – 523.
- [Oli95] Olier P, Brachet JC, Guenin G, Microstructure and thermomechanical properties of shape memory alloys Ti50-Ni50 elaborated by arc melting and by powder metallurgy, *J de Phys IV Coll C2* 1995; 5: 217 – 222.
- [Oli97] Olier P, Barcelo F, Bechade JL, Brachet JC, Lefevre E, Guenin G, Effects of impurities content (oxygen, carbon, nitrogen) on microstructure and phase transformation temperatures of near equiatomic TiNi shape memory alloys, *J de Phys IV Coll C5* 1997; 7: 143 – 148.
- [Oll97] Oller A, Costa M, Carcinogenicity assessment of selected nickel compounds, *Toxicol Appl Pharmac*, 1997; 143: 152 – 166.
- [Opp04] Oppenheimer SM, O'Dwyer JG, Dunand DC, Porous, superelastic NiTi produced by powder-metallurgy, *TMS Lett* 2004; 1: 93 – 94.
- [Ots98] Otsuka K, Wayman MC, *Shape Memory Materials*, Cambridge University Press, Cambridge, 1998.
- [Ots99] Otsuka K, Ren X, Recent developments in the research of shape memory alloys, *Intermetallics* 1999; 7: 511 – 528.
- [Ots05] Otsuka K, Ren X, Physical metallurgy of Ti-Ni-based shape memory alloys, *Progress in Mat Sci* 2005; 50: 511 – 678.
- [Osh92] Oshida Y, Sachdeva RC, Miyazaki S, Microanalytical characterization and surface modification of TiNi orthodontic archwires, *Biomed Mater Eng* 1992; 2: 51 – 69.
- [Owe94] Owen TD, Moran CG, Smith SR, Pinder IM, Results of uncemented porous-coated anatomic total hip replacement, *J Bone Joint Surg Br* 1994; 76: 258 – 262.
- [Pau09]* Paulino M, Teixeira-Dias F, Lach E, Wolf T, Bram M, Mechanical behaviour of highly porous titanium under dynamic loading, in „Security and use of innovative technologies against terrorism, LWAG – Light-weight armour for defence and security“, eds. Teixeira-Dias F, Dodd B, Torres Marques A, Lach E, Walley S, 2009; 187 – 201.

- [Pet96] Peters M, Hemptenmacher J, Kumpfert J, Leyens C, Titan und Titanlegierungen: Struktur, Gefüge, Eigenschaften, in „Titan und Titanlegierungen“, Hrsg. Peters M, Leyens C, Kumpfert J, DGM Informationsgesellschaft mbH, Oberursel, 1996: 3 – 28.
- [Pet02] Peters M, Leyens C, Titan und Titanlegierungen, Wiley-VCH, Weinheim, 2002.
- [Pet11] Peters M, Titan in der Medizintechnik, Metall 2011; 65: 205 – 210.
- [Pet11a] Peters M, DLR Köln, Persönliche Mitteilung, Diskussionsrunde „Anwendungsmöglichkeiten poröses Titan“, Jülich, 22.07.2011.
- [Pid93] Pidhorz LE, Urban RM, Jacobs JJ, Sumner DR, Galante JO, A quantitative study of bone and soft tissues in cementless porous-coated acetabular components retrieved at autopsy, J Arthroplasty 1993; 8: 213 – 225.
- [Pie05] Pieczyska E, Gadaj S, Nowacki WK, Hoshio K, Makino Y, Tobushi H, Characteristics of energy storage and dissipation in TiNi shape memory alloy, Sci Techn Adv Mat 2005; 6: 889 – 894.
- [Pil84] Pilliar RM, Manufacturing processes of metals: The processing and properties of metal implants, in „Metal and Ceramic Biomaterials“, ed. Ducheyne P, Hastings GW, CRC Press, Boca Raton, USA, 1984: 79 – 105.
- [Pim10] PM2010: Case studies highlight global success of metal and ceramic injection moulding, Powder Injection Moulding Int 2010; 4: 48 – 54.
- [Pit99] Pittenger MF, Mackay AM, Beck SC, Multilineage potential of adult human mesenchymal stem cells, Science 1999; 284: 143 – 147.
- [Poh04] Pohl M, Hessing C, Fenzel J, Electrolytic processing of NiTi shape memory alloys, Mat Sci Eng A 2004; 378: 191 – 199.
- [Pon10] Ponader S, von Winkowsky C, Widenmayer M, Lutz R, Heintz P, Körner C, Singer RF, Nkenke FW, Schlegel KA, In vivo performance of selective electron beam-melted Ti-6Al-4V structures, J Biomed Mat Res A 2010; 92: 56 – 62.
- [Pre04] Predki W, Klönne M, Damping Factors and Fatigue Notch Factors of Pseudoelastic NiTi-Shape Memory Alloys. Mat-wiss Werkstofftechn 2004; 35: 307 – 312.
- [Pry05] Prymak O, Bogdanski D, Köller M, Esenwein SA, Muhr G, Beckmann F, Donath T, Assad M, Epple M, Morphological characterization and in vitro biocompatibility of a porous nickel-titanium alloy, Biomaterials 2005, 26, 5801 – 5807.
- [Pud42] Pudenz RH, The use of tantalum clips for hemostasis in neurosurgery, Surgery 1942; 12: 791 – 794.
- [Qua07] Quadbeck P, Stephani G, Kümmel K, Adler J, Stahnke G, Synthesis and properties of open-celled metal foams, Mat Sci Forum 2007; 534 – 536: 1005 – 1008.
- [Qual1] Quadbeck P, Kümmel K, Hauser R, Standke G, Adler J, Stephani G, Kieback B, Structural and material design of open-cell powder metallurgical foams, Adv Eng Mat 2011; 13: 1024 – 1030.
- [Rau11] Rauhut N, Beschichtungen aus NiTi als Kavitationsschutz, Vortrag, Kavitationskolloquium, Bochum, 24.10.2011.
- [Ren01] Ren X, Miura N, Zhang J, Otsuka K, Tanaka K, Koiwa M, Suzuki T, Chumlyakov YI, Asai M, A comparative study of elastic constants of Ti-Ni-based alloys prior to martensitic transformation, Mater Sci Eng A 2001; 312: 196 – 206.
- [Rha99] Rhalimi S, Odin M, Assad M, Tabrizian M, Rivard CH, Yahia LH, Hard, soft tissue and *in vitro* cell response to porous nickel-titanium: a biocompatibility evaluation, Biomed Mater Eng 1999; 9: 151 – 162.
- [Rha07] Rhalimi S, Charette S, Assad M, Coillard C, Rivard CH. The spinal cord dura mater reaction to nitinol and titanium alloy particles: a 1-year study in rabbits, Europ Spine J 2007; 16: 145 – 154.

- [Rhy98] Rhyanen J, Kallioinen M, Tuukkanen J, Junila J, Niemelä E, Sandvik P, Serlo W, *In vivo* biocompatibility evaluation of nickel-titanium shape-memory metal alloy: Muscle and perineural tissue responses and capsule membrane thickness, *J Biomed Mater Res* 1998; 41: 481-488.
- [Rau02] Rausch G, Banhart J, Making cellular metals from metals other than aluminium, in „Handbook of Cellular Metals“, Degischer HP, Kriszt B, Hrsg., Wiley-VCH, Weinheim, 2002: 21 – 28.
- [Rob76] Robertson DM, Pierre L, Chahal R, Preliminary observations of bone ingrowth into porous materials, *J Biomed Mater Res* 1976; 10: 335 – 344.
- [Rya06] Ryan G, Pandit A, Apatsidis DP, Fabrication methods of porous metals for use in orthopaedic applications, *Biomaterials* 2006; 27: 2651 – 2670.
- [Sab84] Saburi T, Yoshida M, Nenno S, Deformation behavior of shape memory Ti-Ni alloy crystals, *Scripta Metall* 1984; 18: 363 – 366.
- [Sab86] Saburi T, Nenno S, Fukuda T. Crystal structure and morphology of the metastable X-phase in shape memory Ti-Ni alloys. *J Less-Common Met* 1986; 125: 157 - 166.
- [Sab98] Saburi T, TiNi shape memory alloys, in „Shape memory materials“, eds. Otsuka K, Wayman CM, Cambridge University Press, Cambridge, 1998.
- [Sal98] Salito A, Van Osten KU, Breme F, Schonende Beschichtungstechnik, *Sulzer Technical Review*, 1998.
- [Sch65] Schoening FRL, Witt F, Use of an elastic model in calculating the scattering from the interstitial Ti-O solid solutions, *Acta Crystallographica* 1965; 18: 609 – 614.
- [Sch03]* Schüller E, Hamed OA, Bram M, Sebold D, Buchkremer HP, Stöver D, Hot isostatic pressing (HIP) of elemental powder mixtures and prealloyed powder for NiTi shape memory parts, *Adv Eng Mater* 2003; 5: 918 – 924.
- [Sch07] Schiefer H, Endkonturnahe Herstellung hochporöser Metallformkörper für biomedizinische Anwendungen, *Dissertationsschrift, Ruhr-Universität Bochum*, 2007.
- [Sch07a] Schuh A, Luyten J, Videal R, Hönle W, Schmickal T, Porous titanium implant materials and their potential in orthopaedic surgery, *Mat-wiss Werkstofftechn* 2007; 38: 1015 – 1018.
- [Sch07b] Schatt W, Wieters KP, Kieback B, *Pulvermetallurgie – Technologie und Werkstoffe*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2007, ISBN-10-3-540-23652-X.
- [Sch09]* Schiefer H, Bram M, Buchkremer HP, Stöver D, Mechanical examinations on dental implants with porous titanium coating, *J. Mat. Sci.: Mater. Med.* 2009; 20: 1763 - 1770.
- [Sea98] Seah KWH, Thampuran R, Teoh SH, The influence of pore morphology on corrosion, *Corrosion Sci* 1998; 40: 547 – 556.
- [Ser99] Serneels A, Shape memory alloy characterisation and optimisation, *Proc. of First Europ. Conf. on Shape Memory and Superelastic Technology SMST99*, eds. van Moorleghe W, Besselink P, Aslanidis D, Antwerp, Belgium, 1999.
- [Sev07] Sevilla P, Aparicio C, Planell JA, Gil FJ, Comparison of the mechanical properties between tantalum and nickel-titanium foams as implant materials for bone ingrowth applications, *J Alloys Comp* 2007; 439: 67 – 73.
- [Sha95] Shabalovskaya S. Biological aspects of TiNi alloy surfaces. *J de Phys IV* 1995; 5: 1199 – 1204.
- [Sha02] Shabalovskaya S, Surface, corrosion and biocompatibility aspects of Nitinol as an implant material, *Biomed Mater Eng* 2002; 12: 69 – 109.
- [Sha04] Shabalovskaya S, Rondelli G, Anderegg J, Xiong JP, Wu M, Comparative corrosion performance of black oxide, sandblasted, and fine-drawn nitinol wires in potentiodynamic and potentiostatic tests: Effects of chemical etching and electropolishing, *Biomed Mater Res Part B Appl Biomater* 2004; 69: 223 – 231.

- [Sha06] Shabalovskaya S, On the nature of the biocompatibility and on medical applications of NiTi shape memory and superelastic alloys, *Biomed Mater Eng* 1996; 6: 267 – 289.
- [Sha08] Shabalovskaya S, Anderegg J, Van Humbeeck J, Critical overview of Nitinol surfaces and their modifications for medical applications, *Acta Biomater* 2008; 4: 447 – 467.
- [Shi93] Shirazi-Adl A, Danmark M, Paiement G, Experimental determination of friction characteristics at the trabecular bone/porous coated metal interface in cementless implants, *J Biomed Mat Res* 1993; 27: 167 – 175.
- [Shi05] Shimizu T, Matsuzaki K, Ohara Y, Process of porous titanium using a space holder, *Proc. of EURO PM 2005*, Prag, ed. EPMA, Shrewsbury, UK, 2005; 141 – 146.
- [Shu85] Shugo Y, Hanada S, Honma T, Effect of oxygen content on the martensite transformation and determination of defect structure in TiNi alloys, *Bulletin of the Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University, Japan*, 1985; 41: 23 – 34.
- [Sie11] Siegkas P, Tagarielli VL, Petrinic N, Lefebvre LP, The compressive response of a titanium foam at low and high strain rates, *J Mat Sci* 2011; 46: 2741 – 2747.
- [Sim77] Simon M, Kaplow R, Salzman E, Freiman D, A vena cava filter using thermal shape memory alloy: Experimental aspects, *Radiology* 1977; 125: 87 – 94.
- [Sim95] Simske SJ, Sachdeva R, Cranial bone apposition and ingrowth in a porous nickel-titanium implant, *J Biomed Mat Res* 1995; 29: 527 – 533.
- [Sin09] Singh R, Lee PD, Lindley TC, Dashwood RJ, Ferrie E, Imwinkelried T, Characterization of the structure and permeability of titanium foams for spinal fusion devices, *Acta Biomater* 2009; 5: 477 – 487.
- [Sin10]* Singh P, Lee PD, Lindley TC, Hellmich C, Bram M, Imwinkelried T, Dashwood RJ, Characterization of the deformation behavior of intermediate porosity interconnected Ti foams using micro-computed tomography and direct finite element modelling, *Acta Biomater* 2010; 6: 2342 – 2351.
- [Sko74] Skorokhod VV, Solonin SM, Chernyshev LI, Mechanisms of the sintering of high-porosity materials in the presence of a volatile pore-forming agent, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics* 1974; 11: 889 – 893.
- [Sta99] Standard test methods for metal powders and powder metallurgy products, MPIF, Princeton, New York, USA, 1999.
- [Ste80] Steinemann SG, Corrosion of surgical implants – in vivo and in vitro tests, in “Evolution of Biomaterials”, eds. Winter GD, Leray JL, de Groot K, John Wiley & Sons, 1980: 1 – 34.
- [Ste05] Steffen T, Krygier JJ, Karabasz D, Bobyn JD, Bone growth into porous titanium foam implants – a histological and mechanical study, *Proc. of 51st Annual Meeting of Orthopaedic Research Society*, Washington DC, 2005; 1396.
- [Ste06] Stella J, Schüller E, Heßing C, Hamed OA, Pohl M, Stöver D, Cavitation erosion of plasma-sprayed NiTi coatings, *Wear* 2006; 260: 1020 – 1027.
- [StP05] St-Pierre JP, Gauthier M, Lefebvre LP, Tabrizian M, Three-dimensional growth of differentiating MC3T3-E1 pre-osteoblasts on porous titanium scaffolds, *Biomaterials* 2005; 25: 7319 – 7328.
- [Sto59] Stover ER, Wulff J, The Nickel-Titanium-Carbon System, *Trans AIME* 1959; 215: 127 – 136.
- [Sto98] Story BJ, Wagner WR, Zahnimplantate: Schraube oder Zylinder?, *Sulzer Techn Rev* 1998; 1: 38 – 40.
- [Sto98a] Story BJ, Wagner WR, Gaisser DM, Cook SD, Rust-Dawicki AM, In vivo performance of a modified CSTi dental implant coating, *Int J Maxillofacial Implants* 1998; 13: 749 – 757.
- [Stö87] Stöckel D, Formgedächtnis und Pseudoelastizität von Nickel-Titan-Legierungen, *Metall* 1987; 41: 494 – 500.

- [Str11] Stryker, TritaniumTM, Produktinformation, www.stryker.com/en-us/=products/Orthopaedics/HipReplacement/PrimaryAcetabular/TritaniumAcetabularShell/index.htm 2011 (abgerufen am 06.12.2011)
- [Sum95] Sumner DR, Kienapfel H, Jacobs JJ, Urban RM, Turner TM, Galante JO, Bone ingrowth and wear debris in well-fixed cementless porous-coated tibial components removed from patients, *J Arthroplasty* 1995; 10: 157 – 167.
- [Syb08] Sybron Implant Solutions, Endopore® – Implant system, Produktinformation, www.sybronimplants.com, 2008 (abgerufen am 06.01.2012).
- [Syn07] Synthes, Spine Newsletter 2007, Informationsbroschüre, www.synthes.com, 2007 (abgerufen am 06.12.2011).
- [Syn07a] Synthes, Plivio pore: open-porous, osteoconductive structure for optimized fusion, Technique guide, www.synthes.com, 2007 (abgerufen am 06.12.2011).
- [Tad86] Tadaki T, Nakata Y, Shimizu K, Otsuka K, Crystal structure, composition and morphology of a precipitate in an aged Ti-51 at% Ni shape memory alloy, *Trans Japan Institute of Metals* 1986; 27: 731 – 740.
- [Tan99] Tang W, Sundmann B, Sandström R, Quiu C, New Modelling of the B2 Phase and its Associated Martensitic Transformation in the Ti-Ni System, *Acta Mat* 1999; 47: 3457 – 3468.
- [Tau88] Tautzenberger P, Shape-Memory-Stellelemente, in: *Kontakt und Studium, Werkstoffe, Band 259, Legierungen mit Formgedächtnis*, Expert Verlag, Ehningen, 1988: 64 – 102.
- [The04] Thelen S, Barthelat F, Brinson LC, Mechanics considerations for microporous titanium as an orthopaedic implant material, *J Biomed Mat Res A* 2004; 69: 601 – 610.
- [The04a] Theisen W, Schuermann A, Electro discharge machining of nickel-titanium shape memory alloys, *Mat Sci Eng A* 2004; 378: 200 – 204.
- [Thi01] Thieme M, Wieters KP, Bergner F, Scharnweber D, Worch H, Ndop J, Titanium powder sintering for preparation of a porous functionally graded material destined for orthopaedic implants, *J Mater Sci: Mater Med* 2001; 12: 225 – 231.
- [Thi02] Thierry B, Merhi Y, Biodeau L, Trepanier C, Trabrizian M, Nitinol versus stainless steel stents: Acute thrombogenicity study in an ex vivo porcine model, *Biomaterials* 2002; 23: 2997-3005.
- [Tin11] Tingart M, Universitätsklinikum Aachen, Persönliche Mitteilung, Diskussionsrunde „Anwendungsmöglichkeiten poröses Titan“, Jülich, 22.07.2011.
- [Tom02] Tomus D, Tsuchiya K, Inuzuka M, Sasaki M, Imai D, Ohmori T, Umemoto M, Fabrication of shape memory TiNi foils via Ti/Ni ultrafine laminates, *Scripta Mat* 2003; 48: 489 – 494.
- [Tre97] Trepanier C, Tabrizian M, Yahia LH, Bilodeau L, Piron DL, Improvement of the Corrosion Resistance of NiTi Stents by Surface Treatment, *Mat Res Soc Symp* 1997; 459: 363 – 368.
- [Tri97] Trigwell S, Selvaduray G. Effects of Surface Finish on the Corrosion of NiTi Alloy for Biomedical Applications. SMST-97, Conf Proc, Pacific Grove, CA, USA 1997; 383 – 388.
- [Tri03] Triplett RG, Frohberg U, Sykaras N, Woody RD, Implant materials, design and surface topographies: Their influence on osseointegration of dental implants, *J of Long-Term Effect of Med Implants* 2003; 13: 485 – 501.
- [Tun09] Tuncer N, Arslan G, Designing compressive properties of titanium foams, *J Mat Sci* 2009; 44: 1477 – 1484.
- [Tun11] Tuncer N, Arslan G, Maire E, Salvo L, Investigation of P/M parameters effect on architecture of titanium foams using X-ray microtomography, *Mat Sci Eng A* 2011; 530: 633 – 642.
- [Tun11a] Tuncer N, Arslan G, Maire E, Salvo L, Influence of cell aspect ratio on architecture and compressive strength of titanium foams, *Mat Sci Eng A* 2011; 528: 7368 – 7374.
- [Tut11] Tutunea OR, Fakhri MA, Bordatchev EV, Porosity and cutting forces: From macroscale to microscale machining correlations, *Proc. of the Institution of Mechanical Engineers Part B: J Eng Manufact* 2011; 225: 619 – 630.

- [Tuu03] Tuukkanen J, Danilov A, Ryhanen J, Kujala S, Effect of porosity on the osteointegration and bone ingrowth of a weight-bearing nickel-titanium bone graft substitute, *Biomaterials* 2003; 24: 4691 – 4697.
- [Udo90] Udovitskii VI, Mechanism of pore formation in diffusion layers, *Mater Sci (HA)* 1990; 25: 543 – 546.
- [Udo02] Udomkiat P, Dorr LD, Wan Z, Cementless hemispheric porous-coated sockets implanted with pressfit technique without screws: average ten-year follow-up, *J Bone Joint Surg Am* 2002; 84: 1195 – 1200.
- [Ung84] Ungethüm M, Winkler-Gniewek W, *Metallische Werkstoffe in der Orthopädie und Unfallchirurgie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1984.
- [Ung05] Unger AS, Lewis RJ, Gruen T, Evaluation of a porous tantalum uncemented acetabular cup in revision total hip arthroplasty. Clinical and radiological results of 60 hips, *J Arthroplasty* 2005; 20: 1002 – 1009.
- [Wag04] Wagner M, Eggeler G, Evolution of microstructural parameters during cycling of NiTi and their effect on mechanical and thermal memory, *Proc. of SMST*, Baden-Baden, Germany, 2004, 103 – 109.
- [Way89] Wayman CM, Harrison JD. The Origins of the Shape Memory Effect. *J Met* 1989; 9: 26 - 28.
- [Web72] Weber JN, White EW, Carbon-metal graded composites for permanent osseous attachment of non-porous metals, *Mat Res Bull* 1972; 7: 1005 – 1016.
- [Wei86] Weiss MB, Titanium fibre mesh implant, *J Oral Implantol* 1986; 12: 498 – 507.
- [Wei90] Weinstein AM, Clemow AJT, Cobalt-based alloys, in „Concise Encyclopedia of Medical and Dental Materials“, ed. Williams D, Pergamon Press, Oxford, UK, 1990; 106 – 112.
- [Wei01] Weinert K, Buschka M, Mach F, Mertmann M, Herstellung von Rohrverbindungshülsen aus einer NiTiNb-Formgedächtnislegierung, *VDI-Z integrierte Produktion Ausgabe II*, 2001, Band 44.
- [Wel03] Welldon KJ, Atkins GJ, Howie DW, Findlay DM, Primary human osteoblasts grow into porous tantalum and maintain an osteoblastic phenotype, *J Biomed Mater Res A* 2008; 84: 691 – 701.
- [Wen01] Wen CE, Mabuchi M, Yamada Y, Shimojima K, Chino Y, Asahina T, Processing of bio-compatible porous Ti and Mg, *Scripta Mat* 2001; 45: 1147 – 1153.
- [Wen02] Wen CE, Yamada Y, Shimojima K, Chino Y, Asahina T, Mabuchi M, Processing and mechanical properties of autogeneous titanium implant materials, *J Mat Sci: Mat Med* 2002; 13: 397 – 401.
- [Wen10] Wen CE, Xiong JY, Li YC, Hodgson PD, Porous shape memory alloy scaffolds for biomedical applications: A review, *Phys Scr* 2010; T139: 1 – 8.
- [Wer11] Werner E, Technische Universität München, Persönliche Mitteilung, Diskussionsrunde „Anwendungsmöglichkeiten poröses Titan“, Jülich, 22.07.2011.
- [Wig03] Wigfield C, Robertson J, Gill S, Nelson R, Clinical experience with porous tantalum cervical interbody implants in a prospective randomized control trial, *Br J Neurosurg* 2003; 17: 418 – 425.
- [Wil81] Williams DF, Electrochemical aspects of corrosion in the physiological environment, in “Fundamental Aspects of Biocompatibility“, ed. Williams DF, CRC Press, Boca Raton, USA, 1981: 11 – 42.
- [Wil96] Wiltshire W, Ferreira M, Lightelm J, Allergies to dental metals, *Quintessence Int* 1996; 27: 513 – 520.
- [Wil01] Willert HG, Buchhorn GH, Aseptic loosening of implants, *Nov Acta Leopoldina NF84*, 2001; 321: 51 – 62.
- [Wil02] Willmann G, Biokeramik für Anwendungen in der Orthopädie, in “Medizintechnik mit biokompatiblen Werkstoffen und Verfahren“, ed. Wintermantel E, Ha SW, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Zürich, 2002: 461 – 468.

- [Win01] Windler M, Klabunde R, Titanium for hip and knee prostheses, in "Titanium in Medicine", ed. Brunette P, Textor M, Thomson P, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Zürich, 2001: 703 – 746.
- [Win02] Wintermantel E, Ha SW, eds., Medizintechnik mit biokompatiblen Werkstoffen und Verfahren, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2002.
- [Wit10] Witte F, The history of biodegradable magnesium implants: A review, *Acta Biomater* 2010; 6: 1680 – 1692.
- [Wol11] Wolff M, Blawert C, Dahms M, Ebel T, Properties of sintered Mg alloys for biomedical applications, *Mat Sci Forum* 2011; 690: 491 – 494.
- [Won95] Wong M, Eulenberger J, Schenk R, Hunziker E, Effect of surface topology on the osseointegration of implant materials in trabecular bone, *J Biomed Mater Res* 1995; 29: 1567 – 1575.
- [Wu99] Wu SK, Lin HC, Chen CC, A study on the machinability of a Ti49.6Ni50.4 shape memory alloy, *Materials Letters*, 1999; 40: 27 – 32.
- [Wu07] Wu S, Chung CY, Liu X, Chu PK, Ho JPY, Chu CL, Chan YL, Yeung KWK, Lu WW, Cheung KMC, Luk KDK, Pore formation mechanism and characterization of porous NiTi shape memory alloys synthesized by capsule-free hot isostatic pressing, *Acta Mat* 2007; 55: 3437 – 3451.
- [Wu07a] Wu S, Liu X, Chan YL, Ho JPY, Chung CY, Chu PK, Chu CL, Yeung KWK, Lu WW, Cheung KMC, Luk KDK, Nickel release behavior, cytocompatibility and superelasticity of oxidized porous single-phase NiTi, *J Biomed Mater Res A* 2007; 81: 948 – 955.
- [Wur00] Wurzel D, Mikrostruktur und funktionelle sowie mechanische Eigenschaften von NiTi-Formgedächtnislegierungen. Dissertationsschrift, Ruhr-Universität Bochum, 2000.
- [Xin11] Xin Y, Hu T, Chu PK, In vitro studies of biomedical magnesium alloys in a simulated physiological environment: A review, *Acta Biomater* 2011; 7: 1452 – 1459.
- [Yah00] Yahia LH (Ed.). Shape Memory Implants: Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 2000.
- [Yan00] Yang YZ, Tian JM, Tian JT, Chen ZQ, Deng XJ, Zhang DH, Preparation of graded porous titanium coatings on titanium implant materials by plasma spraying, *J Biomed Mater Res* 2000; 52: 333 – 337.
- [Ye10] Ye B, Dunand DC, Titanium foams produced by solid-state replication of NaCl powders, *Mat Sci Eng A* 2010; 528: 691 – 697.
- [Yeh04] Yeh CL, Sung WY, Synthesis of NiTi intermetallics by self-propagating combustion, *J Alloys Comp* 2004; 376: 79 – 88.
- [Yi90] Yi HC, Moore JJ, The combustion synthesis of Ni-Ti shape memory alloys, *J Mater* 1990; 42: 31 – 35.
- [Yua04] Yuan B, Chung CY, Zhu M, Microstructure and martensitic transformation behavior of porous NiTi shape memory alloy prepared by hot isostatic pressing processing, *Mater Sci Eng A* 2004; 382: 181 – 187.
- [Yua06] Yuan B, The effect of porosity on phase transformation behavior of porous Ti-50.8 at. % Ni shape memory alloys prepared by capsule-free hot isostatic pressing, *Mater Sci Eng A* 2006; 438-440: 585 – 588.
- [Yue84] Yue S, Pilliar RM, Weatherly GC, The fatigue strength of porous-coated Ti-6% Al-4% V implant alloy, *J Biomed Mater Res* 1984; 18: 1043 – 1058.
- [Zar01] Zardiackas LD, Parsell DE, Dillon LD, Mitchell DW, Nunnery LA, Poggie R, Structure, metallurgy and mechanical properties of a porous tantalum foam, *J Biomed Mater Res A* 2001; 5: 180 – 187.
- [Zha01] Zhang X, Ayers RA, Thorne K, Moore JJ, Schowengerdt F, Combustion synthesis of porous materials for bone replacement, *Biomed Sci Instrum* 2001; 37: 463 – 468.
- [Zha05] Zhao YY, Fung T, Zhang LP, Zhang FL, Lost carbonate sintering process for manufacturing metal foams, *Scripta Mat* 2005; 52: 295 – 298.

- [Zha05a] Zhao Y, Taya M, Kang Y, Kawasaki A, Compression behaviour of porous NiTi shape memory alloy, *Acta Mat* 2005; 53: 337 – 343.
- [Zha06] Zhang XP, Zhang YP, Chung CY. A method of fabricating gradient porosity NiTi shape memory alloys. Patent, China Patent No. 200610124394.7, 2006.
- [Zha07] Zhang YP, Yuan B, Zeng MQ, Chung CY, Zhang XP, High porosity and large pore size shape memory alloys fabricated by using pore-forming agent (NH_4HCO_3) and capsule-free hot isostatic pressing, *J Mater Proc Tech* 2007; 192: 434 – 442.
- [Zha07a] Zhang YP, Li DS, Zhang XP, Gradient porosity and large pore size NiTi shape memory alloys, *Scripta Mat* 2007; 57: 1020 – 1023.
- [Zha08] Zhang XP, Liu HY, Yuan B, Zhang YP, Superelasticity decay of porous NiTi shape memory alloys under cyclic strain-controlled fatigue conditions, *Mat Sci Eng A* 2008; 481-482: 170 – 173.
- [Zhe08] Zheng HX, Mentz J, Bram M, Buchkremer HP, Stöver D, Powder metallurgical production of TiNiNb and TiNiCu shape memory alloys by combination of pre-alloyed and elemental powders, *J of Alloys and Comp* 2008; 463: 250 – 256.
- [Zhu91] Zhu M, Li TC, Liu JT, Yang DZ, Microstructure characteristics of NiTi shape memory alloy obtained by explosive compact of elemental nickel and titanium powders, *Acta Metall Mater* 1991; 39: 1481 – 1487.
- [Zhu04] Zhu SL, Yang XJ, Hu F, Deng SH, Cui ZD, Processing of porous TiNi shape memory alloy from elemental powders by Ar-sintering, *Mater Letters* 2004; 58: 2369 – 2373.
- [Zim10] Zimmer, Trabecular Metal™ – The best next to bone, Produktinformation, www.zimmerdental.de, 2010 (abgerufen am 06.12.2011).

Inhaltsverzeichnis

Acetabular Cup (Pfanne Hüftimplantat)	49, 102
Anforderungsprofil Implantatwerkstoffe	
- poröses Titan	3
- NiTi	4
Anisotropes Verformungsverhalten	
- Knochen	7
- poröses Titan	92, 99, 124, 125
Austenitische CrNi-Stähle	
- Legierungen	17
- mechanische Kennwerte	17
Ausgangspulver, metallisch	
- Titan, HDH	41
- Titan, gasverdüst	54
- NiTi, gasverdüst	66, 191
Ausgangspulver, Platzhalter	
- Ammoniumhydrogenkarbonat ($(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$)	42
- Harnstoff, Urea ($(\text{NH}_2)_2\text{CO}$)	43
- NaCl	55, 68
Biegeversuche, statisch	
- Messprinzip und Probengeometrie	81
- poröses Titan (Grünzustand)	88
Biegeversuche, dynamisch	
- Messprinzip und Probengeometrie	82
- Zahnimplantat	83, 128, 141
Binder und Bindersysteme	
- Ausgangsstoffe und Mischungsverhältnisse	58
- Bindersysteme	56, 59, 110
Cage (Wirbelsäulenimplantat)	49, 65, 103, 120
Chemische Analyse	80
CoCr-Legierungen	
- Legierungen	18
- mechanische Kennwerte	18
Combustion-Synthese	37, 191, 194, 200, 202

Dichtemessung	78
Differentielle Thermoanalyse DTA	46, 80, 89
Druckversuche, statisch	
- Messprinzip und Probengeometrien	81
- Poröses Titan (Grünbearbeitung)	122, 139
- Poröses Titan (MIM)	126, 182
- Poröses NiTi (MIM)	180, 199
Druckversuche, dynamisch	
- Messprinzip und Probengeometrien	81
- Poröses Titan (Grünbearbeitung)	127, 140
- Poröses NiTi (MIM)	185, 186
Dynamische Differenzkalometrie DSC	80, 111, 160, 162, 175
Elektron Beam Melting EBM	39, 147, 195
Elektrolytisches Polieren	71
Ermüdung	
- Poröses Titan (Grünbearbeitung, mechanische Ermüdung)	127, 140
- Zahnimplantat-Prototyp (mechanische Ermüdung)	128, 141
- NiTi (MIM, Ermüdung Pseudoelastizität)	178
- Poröses NiTi (MIM, Ermüdung Pseudoelastizität)	185, 199
- Poröses NiTi (MIM, mechanische Ermüdung)	186, 199
Feedstocks	
- IEK-1 Standard	58, 69
- Neuentwicklung	58, 60
Formgedächtniseffekt (Ein-Wege-Effekt, Fußklammer)	28, 29, 165, 166
Funkenerosion	48, 109, 136
Fußklammer	73, 157, 165, 192
Grünbearbeitung	46, 101, 136
Heißisostatisches Pressen (HIP)	74, 156, 168, 195
Implantat-Prototypen	
- Hüftpfanne (Acetabular cup)	49, 102
- Wirbelsäulenimplantat (Cage, Grünbearbeitung)	50, 103
- Wirbelsäulenimplantat (Cage, MIM)	65, 120
- Zahnimplantat	52, 105, 128
- Fußklammer	73, 157, 165

Kapillarviskosimeter	75, 113
Knochen	
- Aufbau des Knochens und Mikrostruktur	5
- Knochenzellen (Osteoblasten, Osteoklasten)	7
- mechanische Eigenschaften	7, 140, 189
Korrosion (poröses NiTi)	85, 188
Lösungsmittelextraktion	
- Erste Binderkomponente (Paraffin)	63, 115
- Platzhalter NaCl	63, 116
Maßhaltigkeit und Sinterschwindung	
- Hüftpfanne	102
- Wirbelsäulenimplantat (Cage)	103, 120
- Zahnimplantat	105
- Fußklammer	165
- Zugprobe	163, 164
- poröse NiTi-Zylinder	166
Mechanische Bearbeitung	
- Grünbearbeitung	46, 101, 136
- Fräsen (im gesinterten Zustand)	47, 107, 136
- Schleifen (im gesinterten Zustand)	48, 109, 136
- Funkenerosion (im gesinterten Zustand)	48, 109, 136
Mechanische Eigenschaften	
- Knochen	7
- Austenitische CrNi-Stähle	17
- CoCr-Legierungen	18
- Titan und Titanlegierungen	19, 20
- NiTi-Legierungen	21
- Vergleich poröses Titan ↔ Knochen	133, 140
- Vergleich poröses NiTi ↔ Knochen	189
- weitere Ergebnisse: siehe Biege-, Druck- und Zugversuche	
Metallische Implantatwerkstoffe	
- Historie	15
- Austenitische CrNi-Stähle	17
- CoCr-Legierungen	18
- Titan und Titanlegierungen	19, 20
- NiTi-Legierungen	21
- Ausgewählte Anwendungen	30
Metal Injection Moulding MIM (Metallpulver-Spritzguss)	
- Feedstockaufbereitung	56, 59, 69
- Spritzgussprozess	60, 66, 70, 151
- 2C-MIM	61, 119, 137
- Entbinderung	63, 71, 114, 117

Gefügeanalyse	
- Methoden	77
- Poröses Titan (Grünbearbeitung)	98, 123
- Poröses Titan (MIM)	116, 118
- NiTi (HIP)	158, 162
- NiTi (MIM)	153, 158, 178
- Poröses NiTi (MIM)	154, 186
NiTi-Legierungen	
- Mechanische Eigenschaften (Bulkmaterial)	21
- Historie Formgedächtnislegierungen	22
- martenistische Phasenumwandlung (Austenit ↔ Martensit)	22
- Ausscheidung von Sekundärphasen	26
- Formgedächtniseffekt (Ein-Wege-Effekt)	28, 29
- Pseudoelastizität	30
Oberflächen-Kompatibilität	9
Partikelgrößenanalyse	
- Messprinzip	78
- Titan (HDH)	41
- Titan (gasverdüst)	54
- NiTi (gasverdüst)	67
- Ammoniumhydrogenkarbonat	42
- NaCl	55
Phasenumwandlung (Austenit ↔ Martensit)	23
Platzhalter	
- Ammoniumhydrogenkarbonat (NH ₄)HCO ₃	35, 42, 87, 89
- Zersetzung von Ammoniumhydrogencarbonat	46, 89
- Harnstoff, Urea (NH ₂) ₂ CO	35, 43
- NaCl	36, 55, 69
- Lösen von NaCl im Wasserbad	63, 71, 116
Platzhaltermethode	
- Platzhalterwerkstoffe	35
- Titan + Grünbearbeitung	44, 87, 135
- Titan + MIM	54, 59, 61
- NiTi + MIM	69
Plasmaspritzen	33, 146, 168, 195
Porengrößenanalyse	
- Messprinzip (Hg-Porosimetrie)	79
- poröses Titan	132
- poröses NiTi	154

Poröse Implantatwerkstoffe, Herstellungsmethoden

- Oberflächenstrukturierung durch Sandstrahlen	33
- Plasmaspritzen	33, 146, 168, 195
- Sinterung loser Pulver	34, 146
- Sinterung von Drähten und Gestricken	35, 146
- Platzhaltermethode	35
- Replicamethode (Suspensionsbeschichtung, CVD)	36, 147
- Aufschäumen von Suspensionen	37
- Combustion-Synthese	37, 147, 191, 200, 202
- Expansion von Gasen	38
- Selektives Schmelzen mit Laser oder Elektronenstrahl	39, 147, 169, 195
- Feinguss	40

Prototypen

- siehe Implantat-Prototypen

Pseudoelastizität

- NiTi (MIM)	29, 178, 197
- Poröses NiTi (MIM)	182, 185, 199

Rheologie

- Messprinzipien (Rotations-, Kapillarviskosimeter)	74
- Binder und Bindersysteme	110
- Feedstocks	112

Selective Laser Melting SLM

39, 169, 195

Sinterung

- Poröses Titan (Grünbearbeitung)	46, 91
- Poröses Titan (MIM)	64, 117
- NiTi (MIM)	71, 151, 193
- poröses NiTi (MIM)	71, 152, 193

Sinterschwindung

- siehe Maßhaltigkeit

Struktur-Kompatibilität

13

Stress-shielding (Spannungsabschirmung)

13, 140, 201

Thermische Entbinderung

64, 117

Thermogravimetrie TGA

46, 80, 117

Tierversuch

85, 132, 142

Titan- und Titanlegierungen

- CP-Ti, grade 1 bis grade 4	18, 100, 155
- Legierungen (Ti-6Al-4V, Ti-6Al-7Nb)	20
- mechanische Kennwerte	19, 20

Vermarktungspotential	
- Poröses Titan (Grünbearbeitung)	143, 144, 149
- Poröses Titan (MIM)	145
- Benchmark poröse Implantate	146
- NiTi (MIM)	202
- Poröses NiTi (MIM)	202
Verunreinigungsgehalte (Sauerstoff, Kohlenstoff, Stickstoff)	
- Ausgangspulver Titan	41, 54
- Ausgangspulver NiTi	67
- Poröses Titan (Grünbearbeitung)	101
- Poröses Titan (MIM)	119
- NiTi (MIM)	155, 193
- Poröses NiTi (MIM)	155
- Bildung von Sekundärphasen ($\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}_x$, TiC)	156, 186, 192
Viskosität	
- siehe Rheologie	
Warmpressen	62, 70
Wärmebehandlung von NiTi	
- Werkstoffkundliche Grundlagen der Ni_4Ti_3 -Ausscheidung	27
- Parameter	71
- Einfluss auf mechanische Eigenschaften	159, 174, 196
Wicken	63, 114, 192
Zahnimplantat	52, 105, 128
Zellkulturversuche	
- Messprinzip	84
- Poröses Titan	131, 142
- Poröses NiTi	187
Zugprobe	
- hergestellt durch Funkenerosion	84
- hergestellt durch MIM	72, 163
Zugversuche, statisch	
- Messprinzip und Probengeometrien	72, 83, 84, 164
- NiTi (HIP)	171
- NiTi (MIM)	83, 169, 176, 197
- Bruchverhalten NiTi	172, 174, 178, 197
Zugversuche, dynamisch	
- Messprinzip und Probengeometrien	84
- NiTi (MIM)	178
2C-MIM (Zwei-Komponenten-Spritzguss)	61, 64, 119, 120, 137

Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich bei meinen langjährigen Vorgesetzten Prof. Dr. Detlev Stöver und Dr. Hans Peter Buchkremer für die weitreichende Unterstützung meiner Arbeit, die vielen fachlichen Diskussionen und das mir entgegengebrachte Vertrauen bedanken.

Prof. Dr. Bernd Kieback, Technische Universität Dresden, Prof. Dr. Christoph Broeckmann, RWTH Aachen und Prof. Dr. Gunter Eggeler, Ruhr-Universität Bochum danke ich für die Erstellung der Gutachten zu meiner Arbeit.

Ein besonderer Dank gilt allen Kollegen am Institut für Werkstoffe der Ruhr-Universität Bochum und insbesondere den Institutsleitern Prof. Dr. Gunter Eggeler, Prof. Dr. Werner Theisen, Prof. Dr. Alfred Ludwig und Prof. Dr. Michael Pohl. Prof. Dr. Werner Theisen danke ich in seiner Funktion als Dekan der Fakultät für Maschinenbau für die Übernahme des Vorsitzes meiner Habilitationsprüfung.

Einen herzlichen Dank möchte ich an alle Kollegen richten, die das in meinem Verantwortungsbereich liegende Thema der Arbeit durch ihre wissenschaftliche Expertise und durch eine Vielzahl von Experimenten unterstützt haben. Insbesondere danke ich den Post-Doktoranden Dr. Juliane Mentz, Dr. Edith Schüller und Dr. Ariane Ahmed-Khanlou, den von mir betreuten Doktoranden Dr. Lars Krone, Dr. Herwig Schiefer, Dr. Manuel Köhl, Dr. Ana Paula Cysne Barbosa und Dr. Martin Bitzer, den Diplomanden Dr. Guruprakash Subiahdoss, Bernd Fuchs und Marcel Seidler sowie den Gastwissenschaftlern Prof. Dr. Alexander Laptev, Dr. Osama Hamed, Prof. Dr. Hongxing Zheng und Dr. Nihan Tuncer.

Prof. Dr. Manfred Köller sowie seinen Kollegen Dr. Tim Habijan, Dr. Denise Bogdanski und Dr. Christina Greulich vom Universitätsklinikum Bergmannsheil der Ruhr-Universität Bochum, Abteilung Chirurgische Forschung, danke ich für die Durchführung der Zellkulturexperimente und die Erläuterung der Ergebnisse.

Für die Definition der Fragestellungen der vorliegenden Arbeit und die Bewertung der erzielten Ergebnisse kamen wertvolle Hinweise aus der Industrie. Hierfür danke ich insbesondere Dr. Thomas Imwinkelried (Fa. Synthes), Dr. Falko Schlottig (Fa. Thommen Medical) und Dr. Matthias Mertmann (Fa. Memry GmbH).

Einen umfassenden Dank möchte ich an alle Kollegen des Instituts für Energie- und Klimaforschung (IEK-1: Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren) richten, die durch das stets motivierende Arbeitsklima und die weitreichende Unterstützung in allen fachlichen und organisatorischen Fragen wesentlich zum Gelingen der vorliegenden Arbeit beigetragen haben. In diesem Zusammenhang danke ich Heinz Nelles für die grundlegenden Untersuchungen zur Platzhaltermethode, Werner Herzhof, Berthold Coenen und Ralf Kauert für die Durchführung von Siebdruck, HIP und MIM Experimenten, Volker Bader für die Durchführung der erforderlichen Sinterungen, Gerd Mattonet und Fred Oellers für die mechanische Fertigung von Proben und Anlagentechnik, Dr. Doris Sebold, Dr. Werner Fischer und Mark Kappertz für REM, XRD und metallographische Untersuchungen, Hiltrud Moitroux für die fotografische Dokumentation der Proben, sowie Vicky Rostin, Stefan Weitz, Hannelore Rüther, Marlene Pionke und Marianne Meyer für die stets zuverlässige Hilfe in allen verwaltungstechnischen Fragen.

Den langjährigen Kollegen am Institut IEK-1 Prof. Dr. Robert Vaßen, Dr. Willi Meulenberg, Dr. Norbert Menzler, Dr. Frank Tietz, Dr. Sven Uhlenbruck und Dr. Georg Mauer danke ich für die vielen wissenschaftlichen Diskussionen und die wertvollen Impulse für die vorliegende Arbeit.

Ein ganz besonderer Dank gilt meinen Eltern, die mir immer in hervorragender Weise mit Rat und Tat zur Seite standen und die mir meine Ausbildung ermöglicht haben.

Band / Volume 157

Phosphorsäureverteilung in Membran-Elektroden-Einheiten dynamisch betriebener Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen

W. Maier (2012), VI, 105 pp.

ISBN: 978-3-89336-830-3

Band / Volume 158

Modellierung und Simulation von Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen

M. Kvesic (2012), ix, 156 pp.

ISBN: 978-3-89336-835-8

Band / Volume 159

Oxidation Mechanisms of Materials for Heat Exchanging Components in CO₂/H₂O-containing Gases Relevant to Oxy-fuel Environments

T. Olszewski (2012), 200 pp.

ISBN: 978-3-89336-837-2

Band / Volume 160

Ice Crystal Measurements with the New Particle Spectrometer NIXE-CAPS

J. Meyer (2013), ii, 132 pp.

ISBN: 978-3-89336-840-2

Band / Volume 161

Thermal Shock Behaviour of Different Tungsten Grades under Varying Conditions

O. M. Wirtz (2013), XIV, 130 pp.

ISBN: 978-3-89336-842-6

Band / Volume 162

Effects of ¹³⁷Cs and ⁹⁰Sr on structure and functional aspects of the microflora in agricultural used soils

B. Niedrée (2013), XII, 92 pp.

ISBN: 978-3-89336-843-3

Band / Volume 163

Lidar observations of natural and volcanic-ash-induced cirrus clouds

C. Rolf (2013), IX, 124 pp.

ISBN: 978-3-89336-847-1

Band / Volume 164

**CO₂-Abscheidung, -Speicherung und -Nutzung: Technische, wirtschaftliche, umweltseitige und gesellschaftliche Perspektive
Advances in Systems Analysis 2**

W. Kuckshinrichs; J.-F. Hake (Eds.) (2012), iv, 354 pp.

ISBN: 978-3-89336-850-1

Band / Volume 165

**Interest Mediation and Policy Formulation in the European Union
Influence of Transnational Technology-Oriented Agreements on European Policy
in the Field of Carbon Capture and Storage
Advances in Systems Analysis 3**

O. Schenk (2013), XIII, 253 pp.

ISBN: 978-3-89336-852-5

Band / Volume 166

**Versagensverhalten plasmagespritzter Mg-Al-Spinell-Schichten
unter Thermozyklierung**

S. M. Ebert (2013), X, 173 pp.

ISBN: 978-3-89336-853-2

Band / Volume 167

**Coupled modeling of water, vapor and heat in unsaturated soils -
Field applications and numerical studies**

C. Steenpaß (2013), X, 123 pp.

ISBN: 978-3-89336-854-9

Band / Volume 168

**An analysis of the global atmospheric methane budget under different
climates**

A. Basu (2013), v, 110 pp.

ISBN: 978-3-89336-859-4

Band / Volume 169

**Experimental determination of the partitioning coefficient of nopinone
as a marker substance in organic aerosol**

B. Steitz (2013), 132 pp.

ISBN: 978-3-89336-862-4

Band / Volume 170

Ion Beam Treatment of Functional Layers in Thin-Film Silicon Solar Cells

W. Zhang (2013), xi, 191 pp.

ISBN: 978-3-89336-864-8

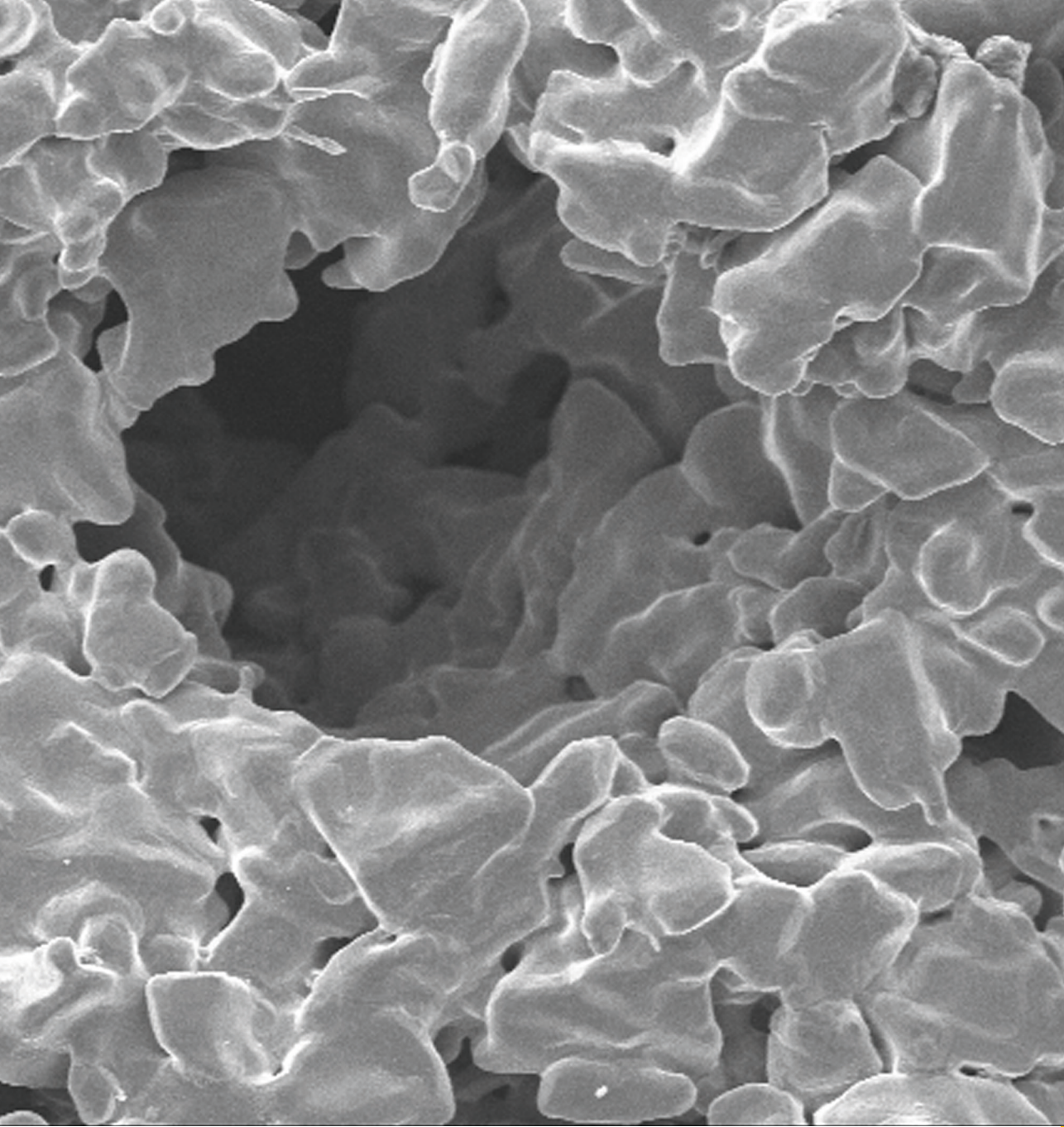
Band / Volume 171

**Pulvermetallurgische Herstellung von porösem Titan und
von NiTi-Legierungen für biomedizinische Anwendungen**

M. Bram (2013), X, 238 pp.

ISBN: 978-3-89336-866-2

Weitere **Schriften des Verlags im Forschungszentrum Jülich** unter
<http://www.zbw1.fz-juelich.de/verlagextern1/index.asp>



Energie & Umwelt / Energy & Environment
Band / Volume 171
ISBN 978-3-89336-866-2